विद्यालय रसायन

COLLEGE CHEMISTRY

by

LINUS PAULING

लिनस पॉलिंग

वैज्ञानिक तथा तकनीकी शब्दावली आयोग की मानक ग्रन्थ-योजना के
अंतर्गत विज्ञान परिषद्, इलाहाबाद द्वारा प्रकाशित

विद्यालय रसायन

मूल लेखक :

लिनस पॉलिंग

प्रोफेसर आफ़ केमिस्ट्री,
इंस्टीट्यूट आफ़ टेक्नॉलॉजी, कैलिफोर्निया

अनुवादक :

डा० शिवगोपाल मिश्र

प्राध्यापक, रसायन-विभाग,
इलाहाबाद विश्वविद्यालय

वैज्ञानिक तथा तकनीकी शब्दावली आयोग
शिक्षा मंत्रालय, भारत सरकार की मानक
ग्रंथ-योजना के अन्तर्गत प्रकाशित

प्रस्तावना

हिन्दी और प्रादेशिक भाषाओं को शिक्षा के माध्यम के रूप में अपनाने के लिए यह आवश्यक है कि इनमें उच्चकोटि के प्रामाणिक ग्रंथ अधिक से अधिक संख्या में तैयार किए जाएँ। भारत सरकार ने यह कार्य वैज्ञानिक तथा तकनीकी शब्दावली आयोग के हाथ में सौंपा है और उसने इसे बड़े पैमाने पर करने की योजना बनाई है। इस योजना के अन्तर्गत अंग्रेजी और अन्य भाषाओं के प्रामाणिक ग्रंथों का अनुवाद किया जा रहा है तथा मौलिक ग्रंथ भी लिखाए जा रहे हैं। यह काम अधिकतर राज्य सरकारों, विश्वविद्यालयों तथा प्रकाशकों की सहायता से प्रारम्भ किया गया है। कुछ अनुवाद और प्रकाशन-कार्य आयोग स्वयं अपने अधीन भी करवा रहा है। प्रसिद्ध विद्वान और अध्यापक हमें इस योजना में सहयोग दे रहे हैं। अनूदित और नए साहित्य में भारत सरकार द्वारा स्वीकृत शब्दावली का ही प्रयोग किया जा रहा है, ताकि भारत की सभी शिक्षा-संस्थाओं में एक ही पारिभाषिक शब्दावली के आधार पर शिक्षा का आयोजन किया जा सके।

"विद्यालय रसायन" नामक पुस्तक विज्ञान परिषद्, इलाहाबाद द्वारा प्रस्तुत की जा रही है। इसके मूल लेखक लिनस पॉलिंग और अनुवादक डा० शिवगोपाल मिश्र हैं। आशा है कि भारत सरकार द्वारा मानक ग्रंथों के प्रकाशन संबंधी इस प्रयास का सभी क्षेत्रों में स्वागत किया जाएगा।

निहालकरण सेठी
अध्यक्ष
वैज्ञानिक तथा तकनीकी शब्दावली आयोग

शिक्षा मंत्रालय,
नई दिल्ली

विषय सूची

प्रथम खण्ड

द्वितीय खण्ड

तृतीय खण्ड

चतुर्थ खण्ड

पंचम खण्ड

षष्ठम खण्ड

खण्ड १

आधुनिक रसायन

एक परिचय

रसायन विज्ञान का क्षेत्र अति विस्तृत है, और इसीलिए अति जटिल भी। संसार में पदार्थों की संख्या अनगिनत है, और इन पदार्थों में नित्यप्रति अनेक परिवर्तन होते रहते हैं। इन परिवर्तनों का अध्ययन और विवेचन रसायन का विषय है। इन समस्त परिवर्तनों के अन्तर्गत व्यापक नियमों का पता चलाना कोई सरल कार्य नहीं है। समस्त पदार्थों के भीतर एक व्यवस्था कार्य कर रही है किन्तु यह व्यवस्था क्या है, इसका पता अध्यापक को भी आसानी से नहीं लगता है। रसायन विज्ञान के दो अंग हैं—**वर्णनात्मक रसायन** और **शास्त्रीय रसायन**। वर्णनात्मक रसायन का क्षेत्र पदार्थों के गुण-धर्मों को सूत्रीबद्ध करना है। ये गुणधर्म या तो निरीक्षण द्वारा पता लगते हैं, या प्रयोगों द्वारा। शास्त्रीय या सैद्धान्तिक रसायन का विषय वर्णनात्मक रसायन द्वारा संग्रह की गई सामग्री के अन्तर्गत व्याप्त सिद्धान्तों का प्रतिपादन करना है।

इस पुस्तक में वर्णनात्मक रसायन और शास्त्रीय रसायन इन दोनों का ही समावेश किया गया है। दोनों का प्रतिपादन इस क्रम से हुआ है कि सिद्धान्त भी अच्छी तरह समझ में आ जायँ, और वर्णनात्मक रसायन के विवरणों में भी जो सामंजस्य है वह समझ में आ जाय जिससे विवरण भी याद रह सके।

यह पुस्तक छः खण्डों में विभाजित है। प्रथम खण्ड के अध्याय 1 से लेकर 7 तक आधुनिक रसायन का परिचय है। अध्याय 1 में पदार्थों के प्रकारों से सम्बन्धित मूलभूत धारणायें तथा परिभाषायें हैं। अध्याय 2 द्रव्य की परमाणु संरचना पर है। पदार्थ जिस भाँति परमाणुओं से बने हैं और पदार्थों के गुण-धर्मों एवं उनकी परमाणु संरचना में जो सम्बन्ध होता है उसका इसमें विवेचन है। परमाणु स्वयं इलेक्ट्रानों और परमाण्वीय नाभिकों से निर्मित होते हैं। इलेक्ट्रान एवं परमाणुओं के नाभिकों की प्रकृति के सम्बन्ध में अध्याय 3 में विवरण है। अध्याय 4 में पदार्थों के तत्वों एवं यौगिकों में वर्गीकरण को प्रस्तुत किया गया है। अध्याय 5 में रासायनिक तत्व एवं आवर्त नियम वर्णित हैं जो तत्वों के वर्गीकरण की एक महत्वपूर्ण प्रणाली है। इसके बाद के दो अध्यायों में कतिपय तत्वों के रसायन की विवेचना के आधार के रूप में इस प्रणाली का उपयोग किया गया है।

इन अध्यायों में प्रस्तुत रासायनिक तथ्यों के ज्ञान की पृष्ठभूमि शास्त्रीय या सैद्धान्तिक **रसायन** के अन्य पहलुओं के अध्ययन में आपके लिये सहायक होगी जो खण्ड 2 के अध्याय 8--12 में दी गई है। खण्ड 3 में अध्याय 13-16 तक कई अन्य तत्वों के रसायन का शास्त्रीय सिद्धान्तों पर आधारित विवेचन दिया गया है। खण्ड 4 में 7 अध्याय हैं, जिनमें मुख्यतः सैद्धान्तिक विषयों का वर्णन है। खण्ड 5 के अन्तर्गत अध्याय 24 से 29 तक धातुओं एवं मिश्र-धातुओं की प्रकृति एवं अनेक धातुओं के रसायन की विवेचना है। अन्तिम खण्ड में दो अध्याय जीवित प्राणियों से सम्बन्धित रासायनिक पदार्थों पर और एक अध्याय नाभिकीय रसायन पर है।

रसायन कोई ऐसा विषय नहीं है, जो पाठ्य पुस्तक के पृष्ठों में समाहित हो सके। यह तो मनुष्य का वह प्रयास है जिसके द्वारा उसने अपने चारों ओर विस्तृत जगत् को समझने का संकल्प किया है, और जिसके द्वारा उसने प्राकृतिक शक्तियों पर प्रभुत्व प्राप्त किया है। मुझे आशा है कि जैसे-जैसे आपका रसायन सम्बन्धी अध्ययन बढ़ता जायगा, आप विस्तृत जगत् को अच्छी तरह समझते जायेंगे, संसार में जो प्राकृतिक परिवर्तन हो रहे हैं, उनके समझने में आपको सहायता मिलेगी, इस ज्ञान की उत्तरोत्तर वृद्धि के साथ-साथ आपको सुख भी मिलेगा। पढ़ते-पढ़ते जब आप इस पुस्तक के अन्त तक पहुँच जायेंगे, और जब आपका यह पाठ्यक्रम पूरा हो जायगा, तब आपको सन्तोष प्राप्त होगा, और आप अनुभव करेंगे कि जो प्रयास और परिश्रम आपने किया है वह व्यर्थ नहीं गया है। इस अध्ययन ने आपके मानसिक स्तर की समुचित अभिवृद्धि की है, ऐसा आपको प्रतीत होने लगेगा।

१

रसायन और द्रव्य

आज का पदार्थ विज्ञान जिस तीव्र गति से आगे बढ़ रहा है, उसे देख कर कभी-कभी मुझे इस बात का खेद होने लगता है कि मैं इतने पहले क्यों पैदा हुआ। आगे आने वाले हज़ार वर्षों में मनुष्य का प्रकृति पर कितना प्रभुत्व बढ़ जायगा, इसकी कल्पना भी करना आज कठिन है। क्या ही अच्छा होता, यदि पदार्थ विज्ञान के समान आचार विज्ञान भी इसी तरह आगे बढ़ता, और मनुष्य की पाशविक वृत्तियों में कमी आती, उसका एक दूसरे के प्रति कुत्तों और भेड़ियों का सा व्यवहार बन्द हो जाता, और मनुष्य में वे गुण आते जिन्हें हम **मानवता** की सत्ता दे चुके हैं।

—बेंजामिन फ्रैंकलिन
८ फरवरी, १७८० को रसायनशास्त्री
जोसेफ प्रीस्टेल के पत्र में।

रसायन का अध्ययन क्यों? बेंजामिन फ्रैंकलिन के उपर्युक्त कथन में एक महत्व-पूर्ण कारण का संकेत किया गया है। रसायन एवं उसके सहधर्मी विज्ञानों के माध्यम से ही द्रव्य के ऊपर मनुष्य तथा उसका मस्तिष्क विजय प्राप्त कर सका है। प्रायः दो सौ वर्ष पूर्व फ्रैंकलिन ने यह कहा था कि विज्ञान प्रगति कर रहा है परन्तु अब हम यह जानते हैं कि विज्ञान की प्रगति लगातार अधिकाधिक द्रुतगामी होती जा रही है यहाँ तक कि अब वैज्ञानिक एवं प्राविधिक प्रगति के द्वारा इस जगत की प्रकृति जिसमें हम रह रहे हैं, फ्रैंकलिन के युग से बहुत अधिक बदल गई है।

आधुनिक जगत् में विज्ञान का महत्वपूर्ण हाथ है अतः जब तक कोई प्राणी विज्ञान की जानकारी नहीं रखता वह यह नहीं कह सकता कि वह इस जगत को समझ पाया है।

रसायन विज्ञान **पदार्थों** का व्यापार है। यहाँ पर रसायन के अध्ययन में हम पदार्थ की वैज्ञानिक परिभाषा नहीं देंगे, परन्तु यह कल्पना करते चलेंगे कि आपको इस शब्द का सामान्य ज्ञान है। पदार्थों के सर्वसाधारण उदाहरण हैं—जल, शर्करा, लवण, ताम्र, लोह, ऑक्सिजन। इसी प्रकार के अन्य अनेक उदाहरण आप स्वयं सोच सकते हैं।

डेढ़ शती पूर्व अंग्रेज रसायनज्ञ सर हम्फ्री डेवी (1778—1829) ने यह खोज की कि सामान्य लवण में विद्युत् धारा प्रवाहित करने से उसमें से एक नरम श्वेत धातु, जिसका नाम उसने सोडियम रखा तथा एक हरित पीत गैस, जो कुछ काल पूर्व ज्ञात की जा चुकी थी और जिसका नाम क्लोरीन रक्खा गया था, पृथक् किये जा सकते हैं। क्लोरीन एक संक्षारक गैस है जो कई धातुओं पर आक्रमण करती है और यदि सूंघ ली जाय तो नाक और गले की श्लेष्म झिल्ली को उत्तेजित करती है। लवण सोडियम के समान एक धातु तथा क्लोरीन के समान

संक्षारक गैस से मिलकर बना है, किन्तु लवण के गुणधर्म सोडियम या क्लोरीन से बिल्कुल पृथक हैं। रसायनज्ञों ने इस प्रकार के सहस्रों आश्चर्यजनक उदाहरण हमारे सामने प्रस्तुत किये हैं।

सोडियम का तार क्लोरीन में जलता है और लवण बनता है। सोडियम तथा क्लोरीन के संयोग के प्रक्रम से लवण के निर्माण होने को **रासायनिक अभिक्रिया** कहते हैं। साधारण आग में भी रासायनिक अभिक्रिया निहित है, ईंधन तथा वायु की ऑक्सिजन के संयोग से दहन के अभिक्रियाफल प्राप्त होते हैं। उदाहरणार्थ, गैसोलीन में कार्बन तथा हाइड्रोजन के यौगिक होते हैं और जब आटोमोबाइल के सिलिंडर में गैसोलीन तथा वायु का मिश्रण विस्फोट करता है तो एक रासायनिक अभिक्रिया होती है, जिसमें गैसोलीन तथा वायु की ऑक्सिजन अभिक्रिया करके कार्बन डाइ-ऑक्साइड तथा जल वाष्प (+अल्प मात्रा में कार्बन मोनोऑक्साइड) बनाते हैं और साथ ही साथ ऊर्जा मुक्त होती है, जो आटोमोबाइल को गति प्रदान करती है। कार्बन डाइ-ऑक्साइड तथा कार्बन मोनोऑक्साइड कार्बन के यौगिक हैं, और जल हाइड्रोजन तथा ऑक्सिजन का।

रसायनज्ञ द्वारा पदार्थों का अध्ययन उनके गुण-धर्मों (उनके विशिष्ट गुणों) तथा उन अभिक्रियाओं के सम्बन्ध में, जो उन्हें दूसरे पदार्थों में परिवर्तित कर देती हैं, अधिकाधिक जानकारी प्राप्त करने की दृष्टि से किया जाता है। इस प्रकार से उपलब्ध ज्ञान अत्यन्त उपयोगी सिद्ध हुआ है। इसके द्वारा न केवल अपने और इस जगत् के सम्बन्ध में जिसमें मनुष्य रहता है, जिज्ञासा की तृप्ति होती है इसके उपयोग से जगत् रहने योग्य श्रेष्ठतर स्थान बन जाता है, इस ज्ञान से जीवन-स्तर ऊपर उठाया जा सकता है, रोगों का निवारण और स्वास्थ्य की वृद्धि की जा सकती है एवं कार्यक्षेत्र को विस्तृत करके मनुष्यों को अधिक सुखी बनाया जा सकता है।

अब हम उन विधियों पर विचार कर सकते हैं जिनके द्वारा रसायन के ज्ञान ने मनुष्य को भूतकाल में सहायता पहुँचाई और भविष्य में भी वह उसकी सहायता कर सकता है।

शतियों पहले यह खोज की गई थी कि पोस्ता और कोका के समान कुछ पौधों से ऐसी ओषधियाँ तैयार की जा सकती हैं जिन्हें यदि मानव जाति व्यवहार में लाये तो वेदना दूर हो सकती है। इन्हीं पौधों से रसायनज्ञों ने मार्फ़ीन तथा कोकेन जैसे विशुद्ध पदार्थ पृथक् किये जिनमें वेदना हरने का गुण होता है। किन्तु इन पदार्थों में एक अवाञ्छित गुण यह भी होता है कि थोड़े सेवन के बाद अधिक सेवन की लालसा जागरित हो जाती है जिससे कभी-कभी ओषधि की लत पड़ जाती है। तब रसायनज्ञों ने मार्फ़ीन और कोकेन की रासायनिक संरचना जानने के लिये अनुसन्धान किये, और फिर प्रयोगशाला में उसी प्रकार की संरचना वाले अनेक पदार्थों को निर्मित किया और इनकी वेदना हरने तथा लत डालने वाली शक्तियों की परीक्षा की। इस प्रकार से प्राकृतिक ओषधियों की अपेक्षा कई अधिक मूल्यवान ओषधियों की खोजें हुईं। उदाहरणार्थ, प्रोकेन को ही लीजिए जो साधारण शल्यक्रिया में स्थानीय निश्चेतक के रूप में प्रयुक्त होता है।

इसी से सम्बद्ध कहानी सामान्य निश्चेतकों के आविष्कार की है। डेढ़ शती पूर्व नवयुवक डेवी ने अपने वैज्ञानिक जीवन के प्रारम्भ में कई गैसों के परीक्षण, उन्हें श्वास द्वारा भीतर खींचकर अपने ही ऊपर किए। (वह भाग्यवान था कि उसकी मृत्यु नहीं हुई, क्योंकि जिन गैसों को उसने श्वास के द्वारा भीतर खींचा था वे अत्यन्त विषैली थीं)। उसने यह आविष्कार किया कि एक गैस जब भीतर खींची जाती है तो वह मिरगी की अवस्था उत्पन्न कर देती है, और इस गैस के प्रभाव से, जिसका नाम 'हँसाने वाली गैस' रखा गया, मनुष्यों को गिर पड़ने या किसी वस्तु से टकराने पर कोई पीड़ा नहीं होती। यह आश्चर्यजनक है कि इस निरीक्षण से उस समय तुरन्त उसके मस्तिष्क में यह बात क्यों

नहीं आई कि 'हँसाने वाली गैस' शल्यक्रियाओं के समय सदुपयोग में लायी जा सकती है। किन्तु ऐसा प्रतीत होता है कि किसी को भी यह बात नहीं सूझी और निश्चेतकों का प्रयोग प्रायः आधी शती के लिये टल गया। तब जाकर संयुक्त राष्ट्र अमेरिका के एक शोधकर्ता ने यह देखा कि रासायनिक पदार्थ, ईथर को, जब सूँघ लिया जाता है तो मूर्छा आती है। और एक दूसरे शोधकर्ता ने यही प्रभाव क्लोरोफार्म द्वारा प्रेक्षित किया। शीघ्र ही इन पदार्थों का सामान्य व्यवहार शल्यक्रिया के समय मूर्छा लाने के लिये होने लगा। निश्चेतकों का आविष्कार एक महान् आविष्कार था, क्योंकि इससे केवल दर्द ही नहीं दूर होता, वरन् ऐसी सुकुमार शल्यक्रियायें भी सरलता से सम्पादित हो सकीं जो रोगियों की चेतन अवस्था में असम्भव होती हैं।

रबर उद्योग का नाम भी रासायनिक उद्योग के उदाहरण के रूप में लिया जा सकता है। जब यह आविष्कार हो चुका कि रबर वृक्ष के दूध से निर्मित, कच्ची रबर नामक चिपचिपे पदार्थ के साथ गन्धक मिलाने और गरम करने से वलकनीकृत रबर प्राप्त होती है जिसमें श्रेष्ठतर गुणधर्म (वर्द्धमान शक्ति, चिपचिपाहट से मुक्ति) होते हैं तो यह उद्योग प्रारम्भ हुआ। इधर पिछले कई वर्षों में रबर के ही सदृश कृत्रिम पदार्थ (जिन्हें संश्लिष्ट रबर कहते हैं) निर्मित हुये हैं जो कई प्रकार से प्राकृतिक रबर से अच्छे हैं। ये संश्लिष्ट रबरें पेट्रोलियम से तैयार की जाती हैं।

इस्पात उद्योग एक दूसरा महान रासायनिक उद्योग है। इस्पात मुख्यतः लोह धातु ही है और महत्वपूर्ण भवन निर्माण सम्बन्धी सामग्री के रूप में सब इससे परिचित हैं। यह एक जटिल रासायनिक प्रक्रम द्वारा लोह अयस्क से तैयार की जाती है। संयुक्त राष्ट्र अमेरिका में प्रतिवर्ष प्रति व्यक्ति पीछे इस्पात का उत्पादन 1000 पौंड से अधिक है।

बीसवीं शती के मनुष्य के जीवन पर रसायन का इतना महत्वपूर्ण प्रभाव है कि इस युग को भलीभाँति 'रासायनिक युग' कहा जा सकता है।

1–1 रसायन का अध्ययन

रसायन के दो प्रधान पक्ष हैं : (क) **वर्णनात्मक रसायन** के अन्तर्गत रासायनिक तथ्यों का आविष्कार एवं उन तथ्यों को सारणीवद्ध करना, (ख) **सैद्धान्तिक रसायन**—जिसके अन्तर्गत सिद्धान्तों की रूपरेखा का प्रतिपादन है। जब ये सिद्धान्त अच्छी प्रकार पुष्ट हो जाते हैं तो ये तत्सम्बन्धी समस्त तथ्यों का एकीकरण करते हैं। इन सबसे मिलकर एक प्रणाली या तंत्र बनता है।*

केवल सैद्धान्तिक रसायन के सीख लेने से रसायन का पूरा ज्ञान प्राप्त करना सम्भव नहीं है। यदि जितना भी रासायनिक सिद्धान्त ज्ञात है उसे विद्यार्थी सीख ले तो भी उसे विज्ञान का पूरा ज्ञान न होगा, क्योंकि अभी तक रसायन के बहुत बड़े अंश (पदार्थों के व्यक्तिगत अनेक गुणधर्म) को रासायनिक सिद्धान्त में सम्मिलित नहीं किया जा सका है। फलतः प्रत्येक छात्र के लिये यह आवश्यक है कि वर्णनात्मक रसायन के अनेक तथ्यों को स्मृति के भरोसे

*रसायन के बृहत् क्षेत्र को दूसरी रीतियों से भी विभाजित किया जा सकता है। रसायन का एक महत्वपूर्ण विभाजन कार्बनिक रसायन और अकार्बनिक रसायन शाखाओं में किया जाता है। **कार्बनिक रसायन** कार्बन यौगिकों का रसायन है; विशेषतया वे यौगिक जो पौधों और पशुओं में पाये जाते हैं। **अकार्बनिक रसायन** कार्बन के अतिरिक्त अन्य तत्वों के यौगिकों का रसायन है। रसायन की इन शाखाओं में से प्रत्येक अंशतः सैद्धान्तिक हैं। रसायन की अन्य शाखाओं का भी नामकरण हुआ है जो वास्तव में कार्बनिक रसायन और अकार्बनिक रसायन के ही अंग हैं। उदाहरणार्थ वैश्लेषिक रसायन, भौतिक रसायन, जीव रसायन, नाभिकीय रसायन, औद्योगिक रसायन। इनकी प्रकृति इनके नामों से परिलक्षित है।

ही उन्हें सीखे। इस प्रकार से स्मरण रखने वाले तथ्यों की संख्या बहुत बड़ी हो सकती है और ज्यों-ज्यों नये आविष्कार होते रहते हैं प्रत्येक वर्ष इनकी संख्या बढ़ती ही जाती है। इस पुस्तक में कुछ बहुत महत्वपूर्ण तथ्यों को चुनकर प्रस्तुत किया गया है।

इनमें से कुछ तथ्यों को सीखने के लिये आपको उनका अध्ययन करना होगा, यदा-कदा उनका निर्देश करना होगा और उनके प्रति अपने ज्ञान को ताज़ा करना होगा। प्रयोगशाला के अनुभवों तथा दैनिक जीवन में रासायनिक पदार्थों और रासायनिक क्रियाओं के निरीक्षणों से भी रसायन के सम्बन्ध में आपको अधिकाधिक ज्ञान अर्जित करना चाहिये।

इस पुस्तक में रसायन विषय को तार्किक एवं सरल विधि से प्रस्तुत करने और वर्णनात्मक रसायन को रसायन के सिद्धान्तों से सम्बन्धित करने का विशेष प्रयास किया गया है। अतः यह आवश्यक है कि इस पुस्तक के सैद्धान्तिक अंशों को ध्यानपूर्वक पढ़ा जाय और उन्हें भलीभाँति समझा जाय। प्रत्येक अध्याय को आप सावधानी से पढ़ें और दिये गये तर्कों की परीक्षा करके इस बात का विश्वास कर लें कि आप उन्हें समझ गये हैं।

अनेक अध्यायों के प्रारम्भ में एक-एक परिच्छेद (पैराग्राफ़) ऐसे हैं जो उस अध्याय के सम्बन्ध को दूसरे अध्यायों तथा सम्पूर्ण रसायन से स्पष्ट करते हैं। अध्यायों के अन्त में, प्रश्नों के पूर्व, धारणाओं, तथ्यों तथा पारिभाषिक शब्दों की सूचियाँ हैं जो उस अध्याय के पुनर्वेक्षण में पथप्रदर्शक का काम करेंगी। ध्यान रहे कि नवीन अध्याय प्रारम्भ करने के पूर्व आप इन नवीन धारणाओं और पारिभाषिक शब्दों को ठीक-ठीक समझ लें।

1–2 द्रव्य

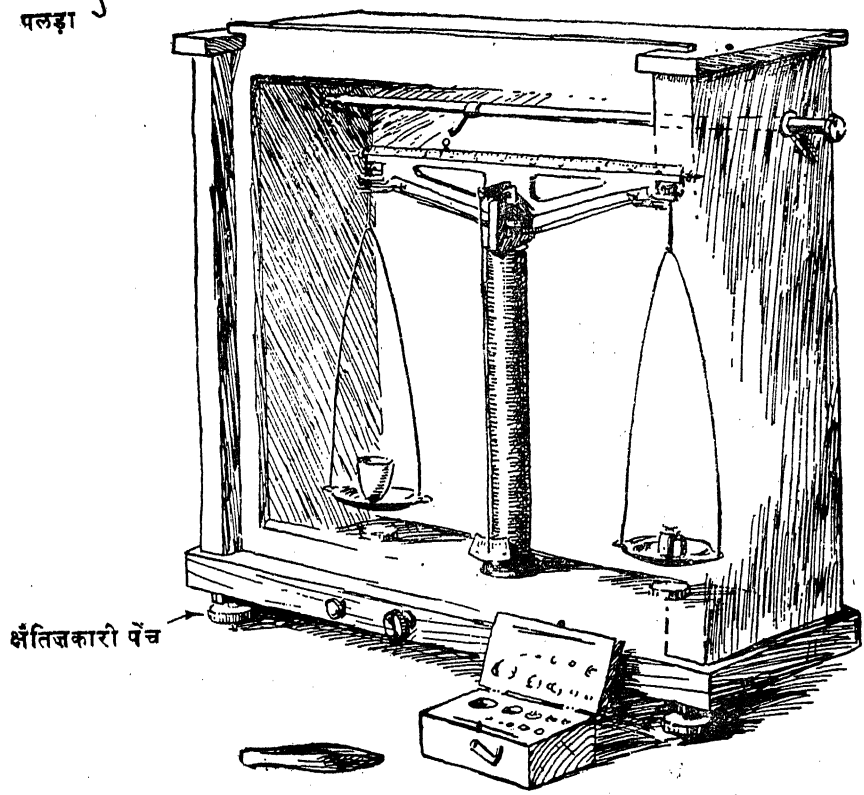
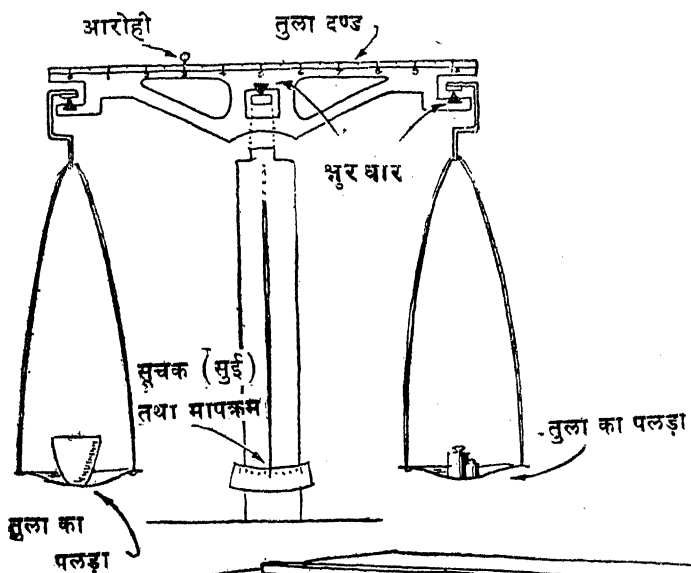
यह विश्व द्रव्य और विकिरणशील ऊर्जा से बना है।

रसायनज्ञ प्राथमिक रूप से द्रव्य में अभिरुचि रखता है परन्तु उसे पदार्थों के साथ होने वाले विकिरणशील ऊर्जा—प्रकाश, एक्स किरणों, रेडियो तरंगों की अन्तःअभिक्रियाओं का भी अध्ययन करना चाहिये। उदाहरणार्थ, उसे पदार्थों के उस रंग में रुचि होनी चाहिये जो प्रकाश के अवशोषण के कारण उत्पन्न होता है।

द्रव्य : हमारे चारों ओर जितने पदार्थ हैं—गैसें, तरल या ठोस, वे द्रव्य के अन्तर्गत आते हैं। फिर भी यह कथन वास्तविक परिभाषा नहीं है। शब्दकोष कहता है कि द्रव्य वह है जिससे कोई भौतिक वस्तु अथवा यों कहिए कि पदार्थ बना हो। तब तो पदार्थ और भौतिक वस्तु ही द्रव्य हुये। अतः हम वहीं आकर पहुँच जाते हैं जहाँ से चले थे। ऐसी स्थिति में जिस सर्वश्रेष्ठ मार्ग का हम अनुसरण कर सकते हैं वह यह होगा कि हम यह मान लें कि द्रव्य की परिभाषा किसी को भी ज्ञात नहीं है और इस शब्द को इसी रूप में प्रयोग में लाना प्रारम्भ कर दें। विज्ञान में प्रायः इस प्रकार से अपरिभाषित शब्दों को लेकर कार्य प्रारम्भ किया जाता है।

द्रव्यमान और भार

प्रत्येक द्रव्य का एक द्रव्यमान होता है। रसायनज्ञ वस्तुओं के द्रव्यमानों में अभिरुचि रखते हैं, क्योंकि वे यह जानना चाहते हैं कि किसी निश्चित मात्रा में अभिक्रियाफल बनाने के लिये कितनी मात्रा में उस वस्तु की आवश्यकता होगी।

किसी वस्तु का **द्रव्यमान** वह मात्रा है जो उसकी विश्राम अथवा गति की दशा को परिवर्तित करने के प्रतिरोध को मापती है।

चित्र 1.1 रासायनिक तुला

किसी वस्तु का द्रव्यमान उसके **भार** को भी निश्चित करता है। किसी वस्तु का भार उस **बल** का परिमाप मात्र है जिसके द्वारा कोई वस्तु पृथ्वी के द्वारा आकर्षित होती है। यह बल वस्तु के द्रव्यमान, पृथ्वी के द्रव्यमान, और पृथ्वी की सतह पर वस्तु की स्थिति, विशेषतया पृथ्वी के केन्द्र से वस्तु की दूरी पर निर्भर करता है। पृथ्वी ध्रुवों पर कुछ चपटी है अतः विषुवत् रेखा की अपेक्षा उत्तरी या दक्षिणी ध्रुव पर केन्द्र से सतह तक की दूरी कम है। फलतः कमानी तुला द्वारा मापित वस्तु का भार विषुवत् रेखा की अपेक्षा उत्तरी या दक्षिणी ध्रुव पर अधिक होगा, क्योंकि यह तुला बल का मापन करता है। उदाहरणार्थ, यदि कमानी तुला से विषुवत् रेखा पर आपका भार 150.0 पौंड हो तो उसी तुला से उत्तरी या दक्षिणी ध्रुव पर वह 150.8 पौंड होगा—अर्थात् लगभग 1 पौंड अधिक। फिर भी आपका द्रव्यमान वही है।

किसी वस्तु का द्रव्यमान उत्तरी ध्रुव पर वही होगा जो विषुवत् रेखा पर है, और पृथ्वी की सतह पर कहीं भी इसका निश्चयन सफलतापूर्वक द्रव्यमानों के मानक समूह (मानक बाँटों) की तुलना द्वारा किया जा सकता है। छोटी वस्तुओं के लिये, भौतिक तुला जो चित्र 1·1 में प्रदर्शित है, काम में लाई जाती है। समान द्रव्यमान वाले दो पिंडों के भार पृथ्वी की सतह पर किसी भी स्थान पर समान होंगे। अतः जब इन्हें समान लम्बाई की भुजाओं वाली तुला के दो पलड़ों पर रखा जावेगा तो ये दोनों पिंड एक दूसरे को सन्तुलित कर लेंगे।

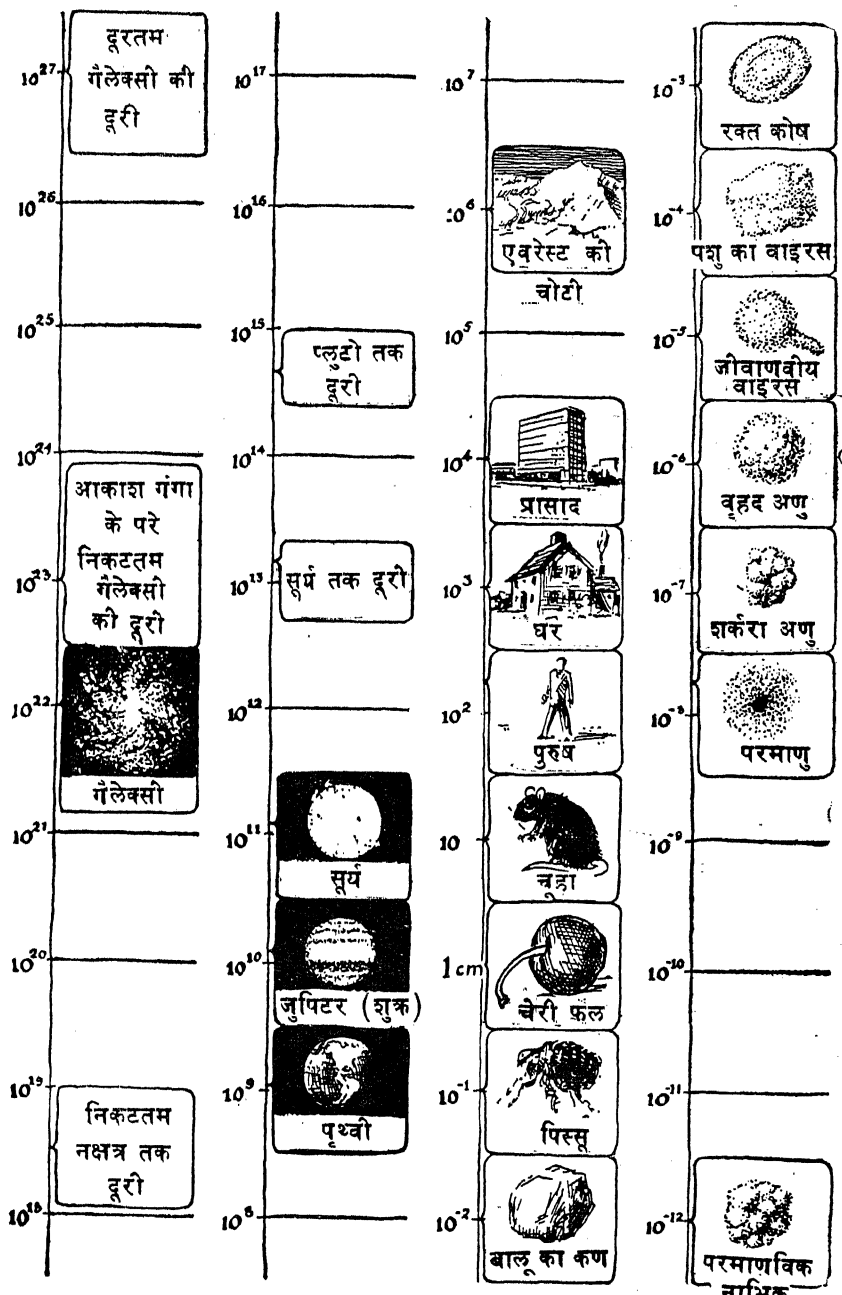
वस्तुओं के द्रव्यमानों को उनका भार कहने की सामान्य प्रथा है। यह सोचा जा सकता है कि भार शब्द का प्रयोग वस्तु के द्रव्यमान तथा पृथ्वी के द्वारा उस वस्तु के आकर्षित होने वाले बल इन दोनों के लिये करने से भ्रम उत्पन्न होगा। सामान्यतः ऐसा नहीं होता। परन्तु यदि आपको भ्रम होने का भय हो तो आप द्रव्यमान शब्द का ही प्रयोग करें।

मीटरी प्रणाली में मानक द्रव्यमानों (मानक बाँटों) का अंशांकन मानक किलोग्राम से, जो पेरिस में रखा है (परिशिष्ट 1)*, तुलना करके किया जाता है।

द्रव्यमान की मीटरी इकाई **ग्राम** है। **ग्राम** का संक्षिप्त रूप ग्रा० और किलोग्राम का कि०ग्रा० (1 कि०ग्रा० = 1000 ग्रा०) है।

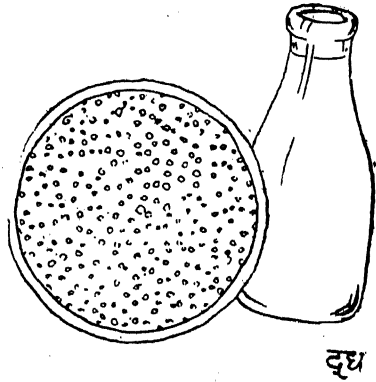
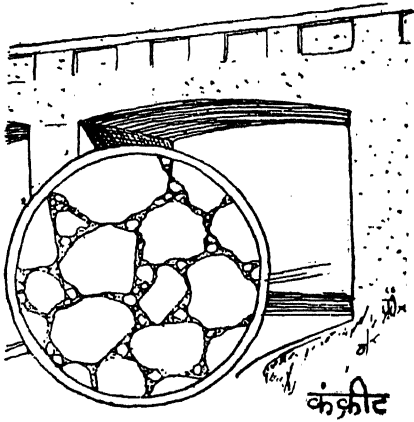
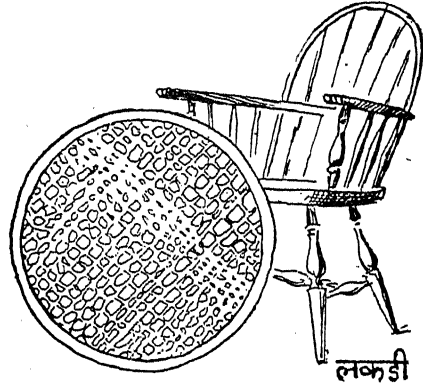
1-3 द्रव्य के प्रकार

जब हम अपने चारों ओर देखते हैं तो स्थूल वस्तुयें दिखाई पड़ती हैं, जैसे पत्थर की दीवाल या मेज़, या चित्र 1·2 में दिखाई गई अन्य कोई वस्तु। प्राथमिक रूप से इन वस्तुओं के प्रति रसायनज्ञ को अभिरुचि नहीं होती। उसकी अभिरुचि तो द्रव्य के प्रकारों में होती है जिनसे वे निर्मित हैं। लकड़ी में उसकी रुचि पदार्थ के रूप में है, चाहे वह मेज, या चाहे कुर्सी बनाने के लिये काम में आवे। वह ग्रैनाइट में अभिरुचि रखता है, चाहे वह दीवाल के बनाने में काम आवे या किसी दूसरी वस्तु के। निस्सन्देह उसकी अभिरुचि किसी पदार्थ के उन गुणधर्मों में है जो उन वस्तुओं से जिनमें पदार्थ निहित हैं बिल्कुल स्वतन्त्र हैं।

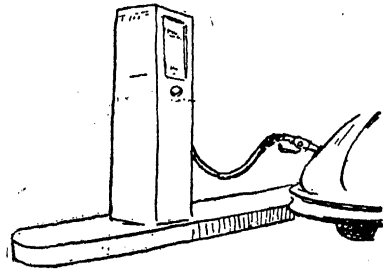
*भार और माप की कई प्रणालियाँ हैं जो विभिन्न देशों में प्रयुक्त होती हैं। भ्रम से बचने के लिये सभी वैज्ञानिक वैज्ञानिक-कार्यों में मीटरी प्रणाली का ही प्रयोग करते हैं जो परिशिष्ट में वर्णित है। सामान्यतः इस पुस्तक में हम मीटरी प्रणाली का ही व्यवहार करेंगे। परन्तु कहीं कहीं अमरीकी प्रणाली के एकाध प्रश्न या उदाहरण दिये जा सकते हैं।

चित्र 1.2 10^{-12} सेमी॰ (परमाणु का नाभिक) से लेकर 10^{27} सेमी॰ (ब्रह्माण्ड की त्रिज्या) आकार तक के पदार्थों को प्रदर्शित करने वाला आरेख।

भौतिक पदार्थ अथवा सामग्री शब्द का प्रयोग किसी भी प्रकार के द्रव्य को बताने के लिये होता है, चाहे वह समांग हो या विषमांग।

समांग भौतिक पदार्थ (सामग्री) वह है जिसमें सर्वत्र समान गुणधर्म हों।

विषमांग भौतिक पदार्थ के विभिन्न भागों में भिन्न-भिन्न गुणधर्म होते हैं।
लकड़ी में क्रम से नम्र एवं कठोर छल्ले होने के कारण वह विषमांग भौतिक पदार्थ है। इसी प्रकार ग्रैनाइट भी जिसमें तीन विभिन्न प्रजाति के द्रव्य (खनिज* क्वार्ट्ज़, अभ्रक तथा फेल्स्पार) के रवे देखे जा सकते हैं (चित्र 1·3)। विषमांग भौतिक पदार्थ दो या अधिक

चित्र 1.3 कतिपय विषमांग पदार्थ।

समांग भौतिक पदार्थों के मिश्रण होते हैं। उदाहरणार्थ, ग्रैनाइट चट्टान जिन तीन खनिजों, क्वार्ट्ज़, अभ्रक तथा फेल्स्पार से बनी है वे समांग भौतिक पदार्थ हैं (चित्र 1.4)।

*खनिज कोई भी समांग भौतिक पदार्थ हैं जो प्रकृति में पाया जाता है और अकार्बनिक प्रक्रमों से उत्पन्न होता है अर्थात् जीवधारियों द्वारा नहीं उत्पन्न होता।

चित्र 1.4 कतिपय समांग पदार्थ।

अब हम पदार्थ और विलयन शब्दों की परिभाषा देते हैं।

द्रव्य की समांग प्रजाति, जिसका निश्चित रासायनिक संघटन ही **पदार्थ** है।

विलयन वह समांग वस्तु है जिसका कोई निश्चित संघटन नहीं होता।*

विशुद्ध लवण, विशुद्ध शर्करा, विशुद्ध लोह, विशुद्ध ताम्र, विशुद्ध गंधक, विशुद्ध जल, विशुद्ध आक्सिजन तथा विशुद्ध हाइड्रोजन परिचित प्रसिद्ध पदार्थ हैं। क्वार्ट्ज़ भी एक पदार्थ है (चित्र 1·4)।

किन्तु परिभाषा के अनुसार जल में शर्करा का विलयन पदाथ नहीं है। निश्चित रूप से यह समांग है, किन्तु इससे उपर्युक्त परिभाषा के द्वितीय अंग की पूर्ति नहीं होती। साथ ही इसका संघटन निश्चित न होकर काफी परिवर्तनशील है जो जल की दी हुई मात्रा में विलयित शर्करा की मात्रा से निश्चित होता है। गैसोलीन भी विशुद्ध पदार्थ नहीं, यह कई पदार्थों का विलयन (समांग मिश्रण) है।

कभी-कभी 'पदार्थ' शब्द विस्तृत रूप में प्रयुक्त होता है। तब वह अनिवार्यतः भौतिक पदार्थ (सामग्री) के ही समकक्ष होता है। रसायनज्ञ प्रायः उपर्युक्त परिभाषा के अनुसार ही इस शब्द का संकुचित प्रयोग करते हैं। रसायनज्ञ के द्वारा पदार्थ शब्द के प्रयोग से "विशुद्ध पदार्थ" इस वाक्यांश का निर्देश होता है।

रसायनज्ञ जिन अनेक पदार्थों का वर्गीकरण पदार्थों (विशुद्ध पदार्थों) के रूप में करता है उनका एक निश्चित रासायनिक संघटन होता है। उदाहरणार्थ, लवण के सभी नमूनों में 39.4% सोडियम और 60.6% क्लोरीन होता है। किन्तु, दूसरे यौगिकों के रासायनिक संघटन में थोड़ा परिवर्तन होता है। ऐसा एक उदाहरण लोह सल्फाइड का है जो लोह तथा गंधक के साथ मिलाकर गरम करने से प्राप्त होता है। यह समांग भौतिक पदार्थ जब विभिन्न विधियों से तैयार किया जाता है तो इसमें गन्धक की प्रतिशतता 35 से 39% तक होती है।

परिभाषा के प्रकार

परिभाषायें सूक्ष्म या विस्तृत हो सकती हैं। गणितज्ञ प्रयुक्त शब्दों की सूक्ष्म परिभाषा कर सकता है। तब आगे के विवेचनों में वह प्रत्येक शब्द के परिभाषित अर्थ पर अटल रहता है। दूसरी ओर, ऐसे शब्द जो प्रकृति का वर्णन करने के लिये प्रयुक्त होते हैं, वे सूक्ष्म रीति से

*विलयन शब्द का प्रयोग तरल विलयनों के लिये ही होता है। रसायनज्ञ गैसीय विलयनों (दो या अधिक विशुद्ध गैसों के मिश्रणों) या ठोस विलयनों का भी उल्लेख करते हैं।

परिभाषित नहीं हो पाते, क्योंकि प्रकृति स्वयं जटिल है। ऐसे किसी भी शब्द की परिभाषा देते समय स्वीकृत प्रचलन के अनुसार ही वर्णन करने का प्रयत्न किया जाता है।

उदाहरणार्थ, कभी-कभी यह निश्चित कर पाना कठिन हो जाता है कि अमुक भौतिक पदार्थ समांग (विलयन) है अथवा विषमांग (मिश्रण)। ग्रैनाइट का नमूना, जिसमें तीन विभिन्न प्रजाति के द्रव्य के दाने होते हैं, स्पष्टत: एक मिश्रण है। जल में वसा का पायस (जल में वसा के छोटे-छोटे विन्दुओं का आलम्बन यथा दूध में, चित्र 1.3) भी मिश्रण है। ग्रैनाइट के खंड की विषमांगता आँखों से देखी जा सकती है। दुग्ध की विषमांगता को भी देखा जा सकता है—हाँ, यदि दूध के एक बूँद को सूक्ष्मदर्शी यंत्र के नीचे रख कर परीक्षा की जाय तो। किन्तु यदि पायस में वसा के बिन्दुओं को सूक्ष्मतर बना दिया जाय तो पदार्थ की विषमांगता का निरीक्षण कर पाना असम्भव हो जावेगा। ऐसी सीमा-रेखा उपस्थित होने पर पदार्थ को या तो विलयन या मिश्रण कहा जा सकता है।

पदार्थों को **तत्व** और **यौगिक** इन दो विभागों में वर्गीकृत किया जाता है।

वह पदार्थ जो दो या अधिक पदार्थों में अपघटित हो सके उसे हम **यौगिक** कहेंगे।

वह पदार्थ जो अपघटित नहीं किया जा सकता उसे हम **प्राथमिक** या **तात्विक पदार्थ** (या **तत्व***) कहेंगे।

लवण को विद्युत् धारा द्वारा सोडियम तथा क्लोरीन नामक दो पदार्थों में अपघटित किया जा सकता है अतः लवण एक **यौगिक** है।

जल को भी विद्युत् धारा द्वारा हाइड्रोजन तथा आक्सिजन दो पदार्थों में अपघटित किया जा सकता है अतः जल भी यौगिक है।

मरक्यूरिक ऑक्साइड को ऊष्मा द्वारा अपघटित करने पर पारद तथा आक्सिजन बनते हैं। अतः मरक्यूरिक ऑक्साइड एक **यौगिक** है।

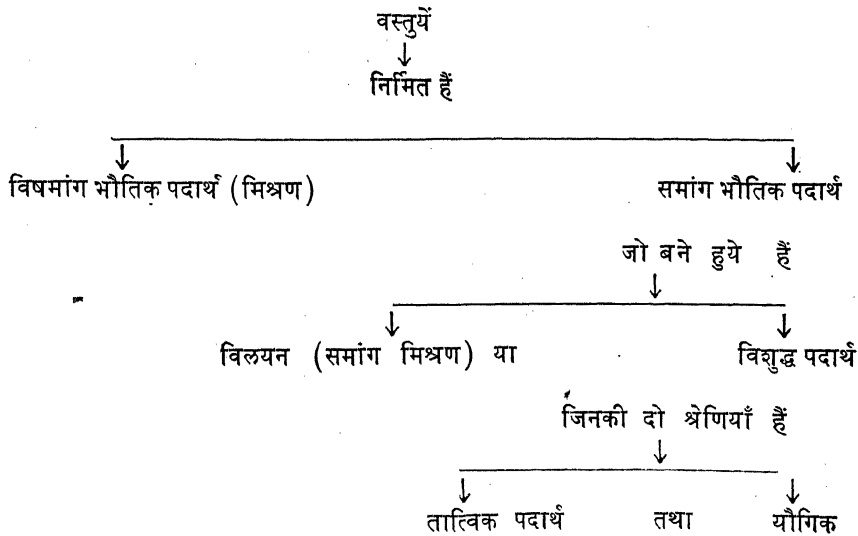
आज तक सोडियम, क्लोरीन, हाइड्रोजन, आक्सिजन या पारद को दूसरे पदार्थों में अपघटित करने में किसी को सफलता नहीं मिली। अतः इन पाँचों पदार्थों को तात्विक पदार्थों (तत्वों) के रूप में स्वीकृत किया जाता है।

अब तक (सन् 1955) पूरे 100 तत्व ज्ञात हो चुके हैं। इन 100 तत्वों से बने कई लाख यौगिक प्रकृति में पाये जाते हैं अथवा प्रयोगशाला में निर्मित हुये हैं।

किसी यौगिक के दो या इससे अधिक सरलतर पदार्थों में अपघटन के प्रक्रम को कभी-कभी **विश्लेषण** कहा जाता है। दो या अधिक पदार्थों के संयोग से अन्य पदार्थ प्राप्त करने के विलोम प्रक्रम को **संश्लेषण** कहते हैं।

किसी यौगिक की संरचना का निश्चयन विश्लेषण द्वारा किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, लवण का **गुणात्मक विश्लेषण** विद्युत् धारा के द्वारा उसके अपघटन से किया जा सकता है और सोडियम तथा क्लोरीन इन अभिक्रियाफलों की पहचान की जा सकती है। तब रसायनज्ञ यह कह सकते हैं कि लवण सोडियम तथा क्लोरीन इन दो तत्वों का यौगिक है। **मात्रात्मक विश्लेषण** के लिये आवश्यक है कि रसायनज्ञ पदार्थों को तौले, तब वह 39.4% सोडियम तथा 60.6% क्लोरीन इस प्रकार का संघटन सूचित कर सकता है।

*रेडियोऐक्टिवता के आविष्कार के कारण इन परिभाषाओं में थोड़ा परिवर्तन करना पड़ा है (देखिये अध्याय ४ का अन्तिम अनुभाग)।

द्रव्य के वर्गीकरण का सारांश निम्न चार्ट में अंकित किया जा रहा है। क्या आप सभी शब्दों की परिभाषायें दे सकते हैं ? क्या आप छः प्रकार के पदार्थों के, जिनसे कोई वस्तु बनी है, प्रत्येक के दो या तीन उदाहरण दे सकते हैं ? क्या आप एक-दो ऐसे पदार्थों को सोच सकते हैं जिनका वर्गीकरण कठिन हो ?

अभ्यास

1·1 बर्फ तात्विक पदार्थ है या यौगिक ?

1·2 मक्के का सिरप समांग भौतिक पदार्थ है अथवा विषमांग भौतिक पदार्थ ? यह विलयन है अथवा एक पदार्थ (विशुद्ध पदार्थ) ?

1·3 स्टर्लिंग रजत एक समांग भौतिक पदार्थ है जो रजत और ताम्र को गलाकर तैयार किया जाता है। ग्रेटब्रिटेन में इसके संघटन में 92.5% रजत, 7.5% ताम्र होता है और संयुक्त राष्ट्र में 90% रजत, 10% ताम्र (सिक्के का रजत)। किसी माध्यमिक संघटन को प्रयुक्त करने पर भी एक समांग भौतिक पदार्थ ही प्राप्त हो तो स्टर्लिंग रजत यौगिक है अथवा एक ठोस विलयन ?

1·4 जब कैल्साइट पदार्थ को गरम किया जाता है तो चूना तथा कार्बन डाइ-ऑक्साइड बनते हैं। क्या कैल्साइट एक तात्विक पदार्थ है या एक यौगिक ? क्या आप बता सकते हैं कि चूना एक तात्विक पदार्थ है या एक यौगिक ?

1·5 जब हीरे को निर्वात में (अन्य पदार्थ की अनुपस्थिति में) गरम किया जाता है तो यह पूर्ण रूप से ग्रैफ़ाइट में परिवर्तित हो जाता है। क्या इससे यह सिद्ध होता है कि हीरा एक यौगिक है ?

1–4 पदार्थों के भौतिक गुणधर्म

पदार्थों के गुणधर्मों का अध्ययन रसायन का मुख्य अंग है, क्योंकि उनके गुणधर्मों से ही उनके उपयोगों का पता चलता है।

पदार्थों के **गुणधर्म** उनकी विशिष्ट प्रकृति है।

किसी पदार्थ के **भौतिक गुणधर्म** वे हैं जिनका अवलोकन उस पदार्थ को अन्य पदार्थों में परिवर्तित किये बिना किया जाता है।

सोडियम क्लोराइड या सामान्य लवण को ही पुनः किसी एक पदार्थ के दृष्टान्त के के रूप में लिया जा सकता है। यह पदार्थ विभिन्न रूपों में देखा जा सकता है। बारीक कणों के रूप में खाने का नमक; $\frac{1}{4}$ इंच व्यास के क्रिस्टल के रूप में लवण, जो बर्फ के साथ आइसक्रीम को जमाने के काम आता है; और चट्टानी लवण के प्राकृतिक क्रिस्टल जो एक इंच या इससे बड़े होते हैं। प्रत्यक्ष विभिन्नताओं के होते हुये भी लवण के इन सभी नमूनों में समान मूलभूत गुणधर्म पाये जाते हैं। प्रत्येक दशा में, चाहे क्रिस्टल छोटे हों या बड़े, वे सहज भाव से भिन्न-भिन्न वर्गाकार या आयताकार क्रिस्टल फलकों से घिरे होते हैं किन्तु इनमें से प्रत्येक फलक अपने संलग्न फलक के साथ समकोण बनाता है। लवण के विभिन्न क्रिस्टलों का विदर भी समान रूप से होता है: अर्थात् जब उसे पीसा जाता है तो क्रिस्टल सदैव पूर्व फलकों के समान्तर तलों में ही टूटते हैं (विदरित होते हैं) और बड़े क्रिस्टलों से उन्हीं के अनुरूप छोटे क्रिस्टल बन जाते हैं। विभिन्न नमूनों में एक-सा **स्वाद** होता है। उनकी विलेयता भी समान होती है: कमरे के ताप पर 100 ग्राम जल में 36 ग्राम लवण विलयित हो सकता है। लवण का **घनत्व** भी समान होता है जो 2.16 ग्रा०/घ० सेमी० है। किसी पदार्थ का घनत्व उस पदार्थ के इकाई आयतन (1 घ० सेमी०) का द्रव्यमान (भार) होता है।

घनत्व और विलेयता के अतिरिक्त और भी गुणधर्म हैं जिनको ठीक ठीक मापा और अंकों में व्यक्त किया जा सकता है। एक ऐसा अन्य गुणधर्म **गलनांक** है जो किसी ठोस पदार्थ के पिघल कर द्रव बनने का ताप है। पदार्थ के कुछ ऐसे भी रोचक भौतिक गुण-धर्म हैं जो इतने सरल नहीं होते। एक ऐसा उदाहरण किसी पदार्थ की **घातवर्ध्यता** है। यह वह सहजता है जिससे कोई पदार्थ हथौड़े से पीटकर पतली चादरों में परिवर्तित किया जा सके। इसी से सम्बद्ध एक गुणधर्म **तन्यता** का है जो किसी पदार्थ के तार रूप में खींचे जाने की सहजता को दर्शित करता है। **कठोरता** भी ऐसा ही गुणधर्म है; हम किसी पदार्थ को दूसरे से कम कठोर तभी कहते हैं जब दूसरा पदार्थ पहले को खरोंच सके। पदार्थ का **रंग** भी एक महत्वपूर्ण भौतिक गुणधर्म है।

प्रायः यह कहा जाता है कि समान बाह्य दशाओं में किसी विशेष पदार्थ के सभी नमूनों में समान भौतिक गुणधर्म (घनत्व, कठोरता, रंग, गलनांक, क्रिस्टलीय रूप इत्यादि) होते हैं। किन्तु कभी-कभी पदार्थ शब्द का प्रयोग उसकी दशा का ध्यान न रखते हुए भौतिक पदार्थ के द्योतन के लिये किया जाता है। उदाहरणार्थ, बर्फ, तरल जल तथा जल वाष्प को एक ही पदार्थ के रूप में संकेतित किया जा सकता है। यही नहीं, चट्टानीय लवण के क्रिस्टलों तथा खाने के लवण के क्रिस्टलों के एक नमूने को मिश्रण कहा जा सकता है चाहे नमूने में नितान्त रूप से एक ही पदार्थ, सोडियम क्लोराइड, ही क्यों न हो। प्रचलन में इस प्रकार की निश्चितता के अभाव में व्यवहार में कोई भ्रम नहीं हो पाता।

हाँ, 'विशुद्ध पदार्थ' की धारणा एक आदर्श मात्र है क्योंकि सभी पदार्थ न्यूनाधिक रूप में अशुद्ध होते हैं। फिर भी व्यावहारिक दृष्टि से यह एक उपयोगी धारणा है, क्योंकि प्रयोगों से हमें ज्ञात है कि अशुद्ध पदार्थ के विभिन्न नमूनों के गुणधर्म, जिनमें अशुद्धियाँ भिन्न-भिन्न होती हैं, समान होते हैं यदि अशुद्धियाँ अत्यल्प मात्रा में हों। इन गुण-धर्मों को आदर्श पदार्थ के गुणधर्मों के रूप में स्वीकार किया जाता है।

1–5 पदार्थों के रासायनिक गुणधर्म

किसी पदार्थ के **रासायनिक गुणधर्म** वे गुणधर्म हैं जिनका सम्बन्ध उस पदार्थ के रासायनिक अभिक्रियाओं में सम्मिलित होने का द्योतक है।

रासायनिक अभिक्रियायें वे प्रक्रम है जिनके द्वारा पदार्थ दूसरे पदार्थों में परिवर्तित हों।

इस प्रकार जब सोडियम क्लोराइड में विद्युत् धारा प्रवाहित की जाती है तो वह एक मुलायम धातु सोडियम, तथा एक हरित पीत गैस क्लोरीन में अपघटित हो जाता है। इसमें यह भी गुणधर्म है कि जब जल में विलयित करके सिलवर नाइट्रेट विलयन डाला जाता है तो एक श्वेत अव क्षेप प्रदान करता है। इसके और भी कई गुणधर्म हैं।

लोह का यह गुण है कि वह आर्द्र वायु में ऑक्सिजन के साथ सरलता से संयोग करके मुर्चा बनाता है; किन्तु क्रोमियम तथा निकेल (निष्कलंकी इस्पात) के साथ लोह की मिश्रधातु* मुर्चा लगने के इस प्रक्रम का प्रतिरोध करती है। इस दृष्टान्त से यह स्पष्ट है कि पदार्थों के रासायनिक गुण-धर्म इंजीनियरी के लिये महत्वपूर्ण हैं।

रसोईघर में अनेक रासायनिक अभिक्रियायें होती हैं। जब फटे दूध और खाने के सोडे के योग से बिस्कुट बनाये जाते हैं तो खाने के सोडे और फटे दूध में वर्तमान लैक्टिक अम्ल नामक पदार्थ के मध्य अभिक्रिया होती है जिससे कार्बन डाइ-ऑक्साइड गैस बनती है। यह छोटे बुलबुलों के रूप में लोई में से निकल जाती है। और सचमुच ही, मनुष्य के शरीर में तो अनेक रासायनिक अभिक्रियायें होती रहती हैं। हमारे द्वारा खाया भोजन आमाशय तथा आँतों में पचता है। भीतर खींची गई श्वास में वर्तमान ऑक्सिजन, रक्त की लाल कोशिकाओं में उपस्थित हीमोग्लोबिन नामक पदार्थ से संयोग करता है, और फिर ऊतकों में विमुक्त होकर वहाँ अनेक विभिन्न अभिक्रियाओं में भाग लेता है। मनुष्य के शरीर में होने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन में अनेक जीवरसायनज्ञ तथा शरीरविज्ञानी व्यस्त हैं।

अधिकांश पदार्थ कई एक रासायनिक अभिक्रियाओं में भाग लेने की क्षमता रखते हैं। ऐसी अभिक्रियाओं का अध्ययन रसायन के अध्ययन का एक बहुत बड़ा अंग है। रसायन की परिभाषा इस प्रकार की जा सकती है—रसायन पदार्थों, उनकी संरचना, उनके गुणधर्मों एवं उन अभिक्रियाओं का विज्ञान है जो उन्हें अन्य पदार्थों में परिवर्तित कर देती हैं।

अभ्यास

1·6 निम्नांकित प्रक्रमों में से किन-किन को आप रासायनिक अभिक्रियायें कहेंगे ?

(क) जल का क्वथन

(ख) कागज का जलना

(ग) गरम जल में शर्करा डाल कर शर्करा सिरप (शर्बत) का बनाना

(घ) लोह पर मुर्चे का लगना

(ङ) समुद्री जल के बाष्पीकरण द्वारा लवण का उत्पादन

1·7 1 कि० ग्रा० (2.2 पौंड) स्वर्ण का आयतन 51.5 घन सेंटीमीटर है। स्वण का घनत्व क्या होगा ? (उत्तर 19.4 ग्रा०/घ० सेमी०)। यदि स्वर्ण एक घन के आकार में होता तो इसकी एक भुजा की क्या लम्बाई होती ? इसका उत्तर सेंटीमीटर तथा इंच दोनों में दें।

*मिश्रधातु एक धात्विक पदार्थ है जिसमें दो या अधिक तत्व हों। यह समांग हो सकता है अथवा विषमांग (दो या अधिक प्रकार के कणों का मिश्रण)। समांग होने पर यह या तो एक शुद्ध यौगिक या ठोस विलयन अथवा द्रव विलयन भी हो सकता है। पारद तथा अन्य धातुओं की कई मिश्रधातुयें द्रव हैं।

1-6 ऊर्जा तथा ताप

द्रव्य की भाँति **ऊर्जा** की परिभाषा देना कठिन है। कार्य करने अथवा किसी वस्तु को गरम करने में ऊर्जा व्यवहृत होती है। पर्वत की चोटी पर के स्थित पत्थर के टुकड़े में **स्थितिज ऊर्जा** होती है। जब यह पर्वत से नीचे लुढ़कता है तो इसकी स्थितिज ऊर्जा **गतिज ऊर्जा** में परिणत हो जाती है। यदि इस रोड़े को किसी झील में गिरना होता तो घर्षण के कारण जल में इसकी गति मन्द हो जाती और इसकी गतिज ऊर्जा का कुछ अंश घर्षण के द्वारा **ऊष्मा** में परिवर्तित हो जाता। यह ऊष्मा रोड़े तथा जल दोनों के ताप में वृद्धि कर देती है और साथ ही गतिज ऊर्जा का कुछ अंश जल में स्थानान्तरित हो जाता है जिसका पता संघात-विन्दु से उठने वाली तरंगों द्वारा चल जाता।

दूसरे प्रकार की महत्वपूर्ण ऊर्जा **विकिरण ऊर्जा** है। दृश्य प्रकाश, अवरक्त विकिरण, पराबैंगनी विकिरण, एक्स-किरणें तथा रेडियो तरंगें विकिरण-ऊर्जा के उदाहरण हैं। इन सबकी प्रकृति समान है (देखिये अनुभाग 28.5)।

जब गैसोलीन बाष्प तथा वायु के मिश्रण का विस्फोट किया जाता है तो ऊर्जा मुक्त होती है। यह ऊर्जा स्वचालित यंत्रों (आटोमोबाइलों) के नोदन का कार्य कर सकती है और साथ ही यंत्र (इंजिन) एवं रेचक गैसों के ताप की वृद्धि करती है। यह ऊर्जा गैसोलीन तथा वायु में रासायनिक ऊर्जा के रूप में संचित रहती है।

ऊर्जा अविनाशिता का नियम

यह देखा गया है कि **जब कभी किसी रूप में ऊर्जा का लोप होता है तो दूसरे रूपों में ऊर्जा की समतुल्य मात्रा उत्पन्न होती है।** यह सिद्धान्त **ऊर्जा अविनाशिता का नियम** कहलाता है।

समस्त रासायनिक अभिक्रियाओं में या तो ऊर्जा मुक्त होती है या ऊर्जा का अवशोषण होता है। सामान्य रूप में यह ऊर्जा ऊष्मा के रूप में होती है। यदि एक पलिघ में कुछ वस्तुओं के मिलाने से रासायनिक क्रिया हो और ऊष्मा मुक्त हो तो पलिघ की ये वस्तुयें उष्ण हो जाती हैं। किन्तु इस रासायनिक क्रिया के साथ-साथ ऊष्मा का अवशोषण हो तो पलिघ की वस्तुयें ठंडी हो जावेंगी। इन तथ्यों के लिये कहा जा सकता है कि प्रत्येक पदार्थ की एक निश्चित **ताप मात्रा** होती है। साधारणतः किसी अभिक्रिया के अभिक्रियाफलों की ताप मात्रायें अभिकारकों की ताप मात्राओं से विभिन्न होती हैं। ऊर्जा अविनाशिता नियम के अनुसार अभिक्रियाफलों तथा अभिकारकों की अन्तर्निहित ऊष्माओं में जो अन्तर होता है वह **अभिक्रिया-ऊष्मा** है। उदाहरणार्थ, गैसोलीन तथा ऑक्सिजन की कुल अन्तर्निहित ऊष्मा अभिक्रियाफलों की अन्तर्निहित ऊष्मा से अधिक है। ये अभिक्रियाफल कार्बन डाइ-ऑक्साइड तथा जल हैं। परिणामस्वरूप अभिक्रिया के समय कुछ ऊष्मा मुक्त हो जाती है।

कुछ परिस्थितियों में रासायनिक अभिक्रिया के समय रासायनिक ऊर्जा मुक्त होती है जो ऊष्मा के रूप में न होकर अन्य रूप में होती है। उदाहरणार्थ, किसी विस्फोटक में संचित रासायनिक ऊर्जा पत्थर की चट्टान को खंड-खंड करने का कार्य कर सकती है। बैटरी की कार्यविधि में विद्युत् बैटरी के पदार्थों की रासायनिक ऊर्जा विद्युत्-ऊर्जा में परिणत हो जाती है। जब ईंधन जलता है तो ईंधन की कुछ रासायनिक ऊर्जा विकिरण ऊर्जा में परिवर्तित हो सकती है।

ताप

यदि दो वस्तुओं को एक दूसरे के सम्पर्क में रखा जाय तो एक वस्तु से दूसरे में ऊष्मा प्रवाहित हो सकती है। ताप वह गुण है जो ऊष्मा के प्रवाह की दिशा को निर्धारित करता

है। ऊष्मा सदैव उच्चतर **ताप** वाली वस्तु से निम्नतर ताप वाली वस्तु की ओर प्रवाहित होती है ।

साधारण रीति से तापों का मापन एक तापमापी (थर्मामीटर) द्वारा, जैसे कि सामान्य पारद तापमापी द्वारा जिसमें एक इंच काँच की नली में थोड़ा पारद रहता है, होता है। वैज्ञानिकों द्वारा जिस मापक्रम का प्रयोग होता है वह **सेंटीग्रेड मापक्रम सेल्सियस** मापक्रम है। इसको सन् 1742 ई० में स्वीडन के नक्षत्र विज्ञान के प्राध्यापक ऐण्डर्स सेल्सियस ने प्रचलित किया था। इस मापक्रम में जमे हुये जल का ताप 0° सें० तथा उबलते जल का ताप 100° सें० है।

अंग्रेजी बोलने वाले देशों में दैनिक जीवन में **फारेनहाइट** मापक्रम का प्रयोग होता है। इस मापक्रम में जल का हिमांक 32° फा० तथा जल का क्वथनांक 212° फा० है। इसमें हिमांक और क्वथनांक के मध्य 180 अंश का अन्तर है जब कि सेंटीग्रेड मापक्रम में 100 अंश का।*

चित्र 1.5 केल्विन, सेंटीग्रेड तथा फारेनहाइट मापक्रमों के तापों की तुलना

चित्र 1.5 में सेंटीग्रेड तथा फारेनहाइट मापक्रमों का सम्बन्ध दिखाया गया है। ताप को एक मापक्रम से दूसरे में परिणत करने के लिये आपको केवल यही स्मरण रखना होगा कि फारेनहाइट अंश सेंटीग्रेड अंश का $\frac{100}{180}$ या $\frac{5}{9}$ होता है और 0° सें० तथा 32° फा० से एक ही ताप प्रदर्शित होते हैं।

उदाहरण: 1

यदि विद्यालय के कमरे का ताप 68° फा० हो तो यह बताइये कि सेण्टीग्रेड मापक्रम में उसका क्या ताप होगा ?

* फारेनहाइट मापक्रम का आविष्कार गैब्रील फारेनहाइट डैनियल (1686-1736) द्वारा किया गया। वह एक दार्शनिक था। उसका जन्म डेंजिग में हुआ और हालैंड में स्थायी रूप से निवास करने लगा। उसने 1714 ई० में पारद तापमापी का आविष्कार किया। हिम तथा ऐमोनियम क्लोराइड की बराबर मात्रायें मिलाने से इस मिश्रण का जो ताप प्राप्त हुआ उसे उसने अपने मापक्रम का शून्य बिन्दु बनाया। वह अपने शरीर का ताप 100° फा० पर रखना चाहता था इसीलिये जल के क्वथनांक को 212° फा० चुना। वैसे मनुष्य के शरीर का सामान्य ताप 98.6° से० रहता है। शायद तापमापी के अंशांकन के समय फारेनहाइट को कुछ ज्वर था।

हल :

68^{0} फा० जल के हिमांक से 36^{0} फा० (अर्थात् 68—32) अधिक है। फारेनहाइट अंशों में यह संख्या-$\frac{5}{9} \times 36 = 20^{0}$ सें० ।

चूँकि जल का हिमांक 0° सें० है इसलिये कमरे का ताप 20^{0} सें० होगा।

परम ताप मापक्रम

प्रायः 50 वर्ष पूर्व वैज्ञानिकों ने यह देखा कि जब गैस के नमूने को ठंडा किया जाता है तो इसका आयतन नियमित रूप से घटता जाता है और यदि इसी तरह आयतन घटता रहे तो लगभग -273° सें० पर शून्य हो जाता है। फलतः यह धारणा बनी कि यही ताप, -273° (273.16° सें० अधिक शुद्ध है) न्यूनतम ताप या **परम शून्य** है। तब ब्रिटेन के महान भौतिकशास्त्री लार्ड केल्विन ने (1824-1907) एक नवीन ताप मापक्रम निकाला। इसे या तो **परम ताप मापक्रम** (A) या **केल्विन मापक्रम** (K) कहते हैं। इस मापक्रम की इकाई सेंटीग्रेड अंश है।* ताप को सेंटीग्रेड मापक्रम से केल्विन मापक्रम में परिणत करने के लिये इसमें केवल 273.16° जोड़ देने की आवश्यकता होती है। चित्र 1.5 में सेंटीग्रेड तथा फारेनहाइट मापक्रमों के साथ केल्विन मापक्रम का भी सम्बन्ध दिखाया गया है।

अभ्यास

1.8 मनुष्य के शरीर का सामान्य ताप 98.6° फा० है। बताइये कि सेंटीग्रेड मापक्रम में क्या ताप होगा ?

1.9 पारद -40° सें० पर जम जाता है तो फारेनहाइट मापक्रम में कितना ताप होगा ?

1.10 फारेनहाइट मापक्रम में परम शून्य क्या है ?

कैलारी

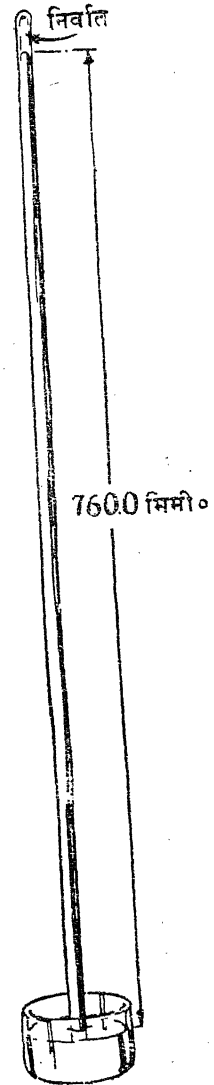
ऊष्मा (ऊर्जा) की इकाई **कैलारी** है। कैलारी ऊष्मा की वह मात्रा है जो 1 ग्राम जल के ताप को 14.5° से 15.5° सें० तक बढ़ाने में आवश्यक होती है या सामान्य यथार्थता के लिये यह किसी ताप पर 1 ग्रा० द्रव जल के ताप को 1° सें० बढ़ाने के लिये आवश्यक ऊष्मा है। कैलारी को संक्षेप में कै० (Cal.) कहते हैं। एक महत्तर इकाई, किलोकैलारी भी प्रयुक्त होती है; 1 किलोकैलारी (1 कि० कै०) 1000 कैलारी के बराबर होती है।

अभ्यास

1.11 एक पलिघ में जिसमें 20° सें० पर 100 ग्राम जल था और जिसमें अल्प मात्रा में अम्ल विलयित था, उसमें 20° सें० पर ही 100 ग्राम जल जिसमें सोडियम हाइड्रॉक्साइड की अल्पमात्रा थी मिला दिया गया। मिश्रित विलयन का ताप बढ़कर 24.5° सें० हो गया। जल में विलयित पदार्थों के प्रभाव तथा पलिघ द्वारा ऊष्मा क्षति को नगण्य मानते हुये, आप यह परिगणना करें कि अम्ल तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड की अभिक्रिया से कितनी ऊष्मा (कितनी कैलारी) उत्पन्न हुई होगी ?

*कभी कभी इंजीनियरी के कार्य के लिये अंग्रेजी-भाषी देशों में एक दूसरे परम मापक्रम, **रैंकीन मापक्रम,** का प्रयोग होता है। इसमें फारेनहाइट अंश का प्रयोग होता है और निरपेक्ष शून्य के स्थान पर 0° रैं० होता है।

1—7 दाब

रासायनिक कार्यों में न केवल प्रयोग के ताप जानने की वरन् उसके **दाब** की भी आवश्यकता पड़ती है। उदाहरणार्थ, ऐमोनिया का व्यापारिक पैमाने में निर्माण उच्च दाब पर किया जाता है क्योंकि सामान्य दाब पर रासायनिक अभिक्रिया सन्तोषजनक रूप से अग्रसर नहीं होती।

चित्र 1.6 साधारण पारद दाबमापी।

प्रति इकाई क्षेत्रफल के बल को दाब कहते हैं।

दाब को ग्राम प्रति वर्ग सेण्टीमीटर अथवा पौंड प्रति वर्ग इंच या अन्य इनाइयों में मापा जा सकता है। पृथ्वी की सतह पर की समस्त वस्तुओं पर वायुमण्डल का दाब पड़ता है। वायुमण्डल का दाब 14.7 पौंड प्रति वर्ग इंच है।

दाब की एक दूसरी इकाई जिसका प्रयोग अक्सर किया जाता है **वायुमण्डल** (संक्षेप वायु०) है। 1 वायुमंडल दाब पृथ्वी की सतह पर (समुद्र तल पर) वह औसत दाब है जो वायु के भार के कारण होता है।

वायुमण्डल के कारण दाब को **बैरोमीटर** के द्वारा मापा जा सकता है। एक साधारण बैरोमीटर चित्र 1.6 में प्रदर्शित किया गया है। एक लम्बी काँच की नली को, जिसका एक सिरा बन्द हो, पारे से भरकर और एक प्याले में रखे पारे की सतह के अन्दर खुले सिरे को उलट कर रखने से ऐसा बैरोमीटर तैयार किया जाता है। ध्यान रहे कि नली में पारा भरते समय हवा के बुलबुले न रह जायँ। यदि नली की लम्बाई 760 मिलीमीटर (76 सेंमी०, लगभग 29.9 इंच) से अधिक होती है तो नली के ऊपरी भाग में से पारा नीचे गिरता जाता है जब तक कि पारद स्तम्भ की ऊंचाई, जो प्याले के पारे के तल से नापी जाती है, वायुमण्डलीय दाब को सन्तुलित नहीं कर लेती। यह तभी होता है जब प्रति इकाई क्षेत्रफल पर पारद स्तम्भ का भार वायुमण्डल के दाब के बराबर हो।

दाब को प्राय: पारद स्तम्भ की ऊँचाई द्वारा जो इसे सन्तुलित करने के लिये आवश्यक होती है व्यक्त किया जाता है। उदाहरणार्थ, 1 वायुमण्डल दाब 760 मिलीमीटर पारे के बराबर होता है (संक्षेप मिमी० पारा या मिमी० Hg)।

दाब को मापने की इकाइयों का सारांश निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा रहा है :

1 वायु = 760 मिमी० Hg = 14.7 पौंड* प्रति वर्ग इंच

अभ्यास

1.12. दाब को ग्राम प्रति वर्ग सेंमी० में भी सूचित किया जा सकता है। यदि पारे का घनत्व 13.55 ग्राम / सेमी०^3 हो तो 1 वायुमण्डल दाब कितने ग्राम सेमी०^2 के बराबर होगा? (याद रखें कि 1 वायु० = 76 सेमी० Hg)

1.13. जल का घनत्व 1 ग्रा०/सेमी०^3 है। यह बताइये कि किसी गोताखोर को झील की सतह से कितने नीचे जाना पड़ेगा कि उस पर 1 वायुमण्डल दाब, जो वायु के भार के कारण है, बढ़कर 2 वायुमण्डल दाब हो जाय? यह गहराई कितने फुट होगी (याद रखें कि 1 इंच = 2.54 सेमी०। चाहें तो पिछले अभ्यास के उत्तर का उपयोग इस प्रश्न के हल करने में कर सकते हैं)।

1–8 ठोस, द्रव तथा गैसें

ठोस, द्रव या गैसों के रूप में विद्यमान रह सकते हैं। ठोस के एक नमूने का यथा बर्फ के एक टुकड़े का एक निश्चित आयतन होता है और साथ ही दृढ़ता भी। बाह्यबल के लगाने

* पौंड प्रति वर्ग इंच के लिये इंजीनियर "साई" psi (पौ० व० इं०), इस संक्षिप्त रूप का व्यवहार करते हैं।

पर यह अपने रूप को स्थिर रखता है, परन्तु यह बल इतना अधिक नहीं होना चाहिये कि यह टूट जाय या विकृत हो जाय। द्रव का निश्चित रूप होता है जैसे कि प्याले में रखे पानी का परन्तु यह पात्र की पेंदी के रूप के अनुरूप ही अपना रूप ग्रहण कर लेता है। गैस का न तो कोई निश्चित रूप होता है न निश्चित आयतन ही, जैसे कि बाष्पइंजिन के बेलन सिलिंडर) की बाष्प (जलबाष्प)। ग्राहक के रूप एवं आयतन में परिवर्तन के अनुसार ही गैस अपना रूप तथा आयतन भी बदलती है।

बर्फ, जल तथा जल बाष्प एक ही रासायनिक पदार्थ, जल को तीन विभिन्न अवस्थाओं में प्रदर्शित करते हैं। बर्फ **ठोस अवस्था** (क्रिस्टलीय अवस्था) है, जल **द्रव अवस्था** एवं जलबाष्प **गैस अवस्था** है।

आम तौर पर वैज्ञानिकों ने **क्रिस्टलीय ठोसों** एवं **अक्रिस्टलीय ठोसों** के बीच अन्तर बताया है।

क्रिस्टल एक समांग पदार्थ (या तो विशुद्ध पदार्थ या विलयन) है जो अपनी नियमित आन्तरिक संरचना के कारण तत्क्षण ऐसा रूप धारण कर लेता है जो समतल फलकों के द्वारा बँधा हुआ होता है।

उदाहरणार्थ, जब लवण विलयन बाष्पीकृत होता है तो ठोस लवण के घन बन जाते हैं। ये घन जो समतल वर्गाकार फलकों से घिरे होते हैं क्रिस्टल हैं।

अधिकांश पदार्थ क्रिस्टलीय प्रकृति के होते हैं। कभी-कभी प्रत्येक क्रिस्टल अपने समतल फलकों, पैनी कोरों तथा कोनों सहित आँखों से देखा जा सकता है परन्तु कभी-कभी ऐसा होता है कि वह केवल सूक्ष्मदर्शी से ही देखा जा सकता है।

कुछ ठोस, जैसे कि लकड़ी का कोयला, उच्च शक्ति वाले सूक्ष्मदर्शी द्वारा परीक्षित होने पर भी क्रिस्टलीय प्रकृति नहीं प्रदर्शित करते। ये ठोस **अक्रिस्टलीय ठोस** (रूपविहीन) कहलाते हैं।

कुछ दूसरे पदार्थ, जिनमें से लाक्ष भी एक है, **अतिशीतलित द्रव** कहलाते हैं।

जब लाख की एक बत्ती को, जो कमरे के ताप पर कठोर और भंगुर होती है, धीरे-धीरे गरम किया जाता है तो वह मुलायम होने लगती है और अन्त में गतिमान द्रव बन जाती है। जब इसे ठंडा करते हैं तो यह धीरे-धीरे गतिमान द्रव से एक श्यान द्रव में बदलती है और फिर ठोस में। कमरे के ताप पर भी इसे ऐसा द्रव कह सकते हैं जो इतना श्यान होता है कि अत्यन्त मन्द गति से प्रवाहित होता है।

1-9 वैज्ञानिक विधि

अपने रसायन अध्ययन के समय आप वैज्ञानिक विधि से भी कुछ-कुछ परिचित होंगे।

वैज्ञानिक अपना कार्य कई प्रकार से करते हैं। कभी-कभी कोई महान् वैज्ञानिक आविष्कार कल्पना की उच्च उड़ान—चमत्कृत नवीन विचार का प्रतिफल होता है। यदि आपने भौतिकी का अध्ययन किया है तो शायद आपने पढ़ा होगा कि आर्किमिडीज़ स्नान कर रहा था जब उसके मस्तिष्क में एक चमत्कृत विचार आया—प्रतिभा की झलक—कि जल में डूबे पिंड के भार में किस प्रकार से परिवर्तन होता है (यही आर्किमिडीज़ का सिद्धान्त है)। वैज्ञानिकों के लिये उत्सुकता एवं सक्रिय विचारणा बहुत बड़ी थाती है।

यह कोई नहीं जानता कि चमत्कृत नवीन विचार कैसे आवें और न जिसे हम साधारणतः वैज्ञानिक विधि कहते हैं उसका यह कोई अंग ही है। किन्तु वैज्ञानिक भी समस्याओं के हल करने में तर्क की विश्वसनीय विधि—**सामान्य बोध** का प्रयोग करके कार्य-सिद्धि प्राप्त करते हैं और वे जिस विधि का अनुसरण करते हैं, वह सीखी जा सकती है। इसे ही **वैज्ञानिक विधि** कहते हैं।

वैज्ञानिक विधि का एक अंग यह है कि शोधकर्ता सभी तथ्यों को स्वीकार करने को तैयार रहे। उसे ईर्ष्यालु नहीं होना चाहिए क्योंकि ईर्ष्यावश वह कतिपय तथ्यों के प्रति अथवा वैज्ञानिक विधि को व्यवहृत करने में कुछ तर्कों की ओर पूर्ण ध्यान नहीं दे पाता। इस प्रकार वह सही उत्तर पाने से वंचित रह सकता है। यदि आप यह कहें कि "मैंने दृढ़ निश्चय कर लिया है, आप मुझे तमाम तथ्यों से भ्रमित न करें", तो आप वैज्ञानिक विधि को व्यवहृत नहीं कर सकेंगे।

वैज्ञानिक विधि का **अवशिष्ट** अंग है युक्तियुक्त तर्क। वैज्ञानिक विधि को कार्यरूप में परिणत करने का प्रथम चरण है निरीक्षण एवं प्रयोग के द्वारा कुछ तथ्यों की प्राप्ति। दूसरा चरण है व्यापक कथनों के द्वारा तथ्यों को वर्गीकृत एवं सह-सम्बन्धित करना। यदि यह व्यापक कथन देखने में सरल होता है तो इसे **प्रकृति-नियम** कहा जा सकता है। यदि यह अधिक जटिल होता है तो इसे **सिद्धान्त (वाद)** कहते हैं। प्रकृति नियम एवं सिद्धान्त दोनों ही **प्रमुख सिद्धान्त** कहलाते हैं।

वैज्ञानिक विधि की विवेचना अगले अध्याय के प्रारम्भिक अनुभाग में की जावेगी।

1–10 रसायन का अध्ययन कैसे हो?

अब आपको ऐसा अनुभव हो सकता है कि आप रसायन का औपचारिक अध्ययन करने जा रहे हैं और आपको इसके विषय में कुछ भी ज्ञात नहीं है। किन्तु, वास्तव में पहले से ही आपको बहुत कुछ ज्ञात है—ऐसी-ऐसी बातें ज्ञात हैं जो एक या दो शताब्दी पूर्व अग्रगण्य वैज्ञानिकों को भी ज्ञात न थीं। आपको हास्य-पत्रों, विज्ञापनों तथा स्वचालित यन्त्रों के अपने सामान्य अध्ययन से मार्ग-संकेतों तथा आधुनिक जगत् के अन्य क्रियाकलापों के सम्पर्क में रहने से यह ज्ञात हो ही चुका होगा कि आक्सिजन, हाइड्रोजन, लोह तथा ताम्र ही तत्व नहीं हैं, वरन् हीलियम, नियान तथा आर्गन भी तत्व हैं और ये गैस रूप में हैं; ताम्र, यशद (जस्ता), वंग (टिन) तथा सीस तत्व होकर धातुयें हैं तथा गंधक, फास्फोरस एवं ब्रोमीन तत्व होकर अधातुयें हैं। जल तथा सोडियम क्लोराइड को यौगिकों के रूप में जानने के अतिरिक्त आपको यह भी ज्ञात है कि पेनिसिलीन एक यौगिक है जिसका प्रयोग संक्रामक रोगों के उपचार में किया जाता है। आपको ज्ञात है कि पदार्थ परमाणुओं से बने हैं और ये परमाणु स्वयं नाभिकों एवं इलेक्ट्रानों से बने हुए हैं। समाचार-पत्रों के पढ़ने से शायद आपको यह भी ज्ञात हो कि वैज्ञानिक न्यूट्रान, यूरेनियम–235 तथा प्लूटोनियम–239 के परमाणुओं के नाभिकों को विच्छिन्न कर सकते हैं—परमाणु बम के अधिस्फोट के समय उनका खण्डन कर सकते हैं। यह ऐसा ज्ञान है जो कुछ वर्षों पूर्व संसार के किसी मनुष्य को भी प्राप्त न था।

रसायन के अध्ययन द्वारा विश्व की प्रकृति के सम्बन्ध में आपको जितना ज्ञान प्राप्त होता है उसे आप अधिक गहन बना सकते हैं, और उसमें काफ़ी वृद्धि भी कर सकते हैं।

अनुभाग 1.1 में यह बताया जा चुका है कि रसायन के अध्ययन का एक अंग वर्णनात्मक रसायन के कुछ तथ्यों को स्मरण रखना है। यदि आप रसायनज्ञ या वैज्ञानिक बनना चाहते हैं अथवा जिस क्षेत्र में रसायन का महत्व है उसमें व्यवसायी पुरुष या स्त्री के

रूप में कार्य करना चाहते हैं तो आपको चाहिये कि वर्णनात्मक रसायन के अनेक तथ्यों को स्मरण रखने का प्रयत्न करें। यदि आपके रसायन पढ़ने का ध्येय व्यवसायी होना नहीं है तो आप सभी तथ्यों को स्मरण न रखकर उनमें से कुछ को, जो दैनिक जीवन के लिये महत्वपूर्ण हैं, अवश्य ही स्मरण रखना चाहेंगे।

किसी समस्या के हल करने में शास्त्रीय सिद्धान्त का व्यवहार करते समय आपको निम्न विधि का उपयोग करना चाहिये। सर्वप्रथम व्यवहार में आने योग्य सिद्धान्त को निश्चित करके मस्तिष्क में रख लें, फिर उसका व्यवहार सीधे करें। **अनुमान से काम न लें**। यदि आप उचित दिशा के प्रति दृढ़निश्चित नहीं हैं तो प्रश्न के विषय में और सोचें, जब तक आपको **विश्वास न हो जाय**।

प्रश्नों को हल करते समय आप भलीभाँति इस बात का निश्चय कर लें कि परिकलनों के पूर्व आप शास्त्रीय सिद्धान्तों को समझ रहे हैं। यह आवश्यक है कि आप प्रश्न से सम्बन्धित भौतिक इकाइयों का अनुसरण करें। ऐसा करने की एक अच्छी विधि यह है कि अंकों के बगल में इकाइयों का संक्षिप्त रूप लिख लें और जब चाहें उन्हें काट दें। उदाहरणार्थ, यदि यह कहा जाय कि किसी पदार्थ के 1.3 ग्राम का आयतन 2.00 सेमी०^3 हो, तो इसका घनत्व परिकलित कीजिये—तो आप 1.73 ग्रा०/2.00 सेमी०^3 लिख सकते हैं और तुरन्त उत्तर दे सकते हैं कि यह 0.865 ग्रा०/सेमी०^3 है। उत्तर ग्रा०/सेमी०^3 इकाइयों में से ही उचित कार्यविधि की, जिसका अनुसरण आपने किया है, पुष्टि होती है, क्योंकि आपको ज्ञात है कि घनत्व को ग्रा०/सेमी०^3 इकाइयों में मापा जाता है।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त धारणाओं एवं पारिभाषिक शब्दों के परिचय:

रसायन—पदार्थों, उनकी संरचना, उनके गुणधर्मों तथा उनकी अभिक्रियाओं का अध्ययन।

वर्णनात्मक रसायन—रासायनिक तथ्यों की खोज एवं उनका सारणीवद्ध करना।

सैद्धान्तिक रसायन—इन तथ्यों को एकीकृत करने एवं इन्हें प्रणाली में ग्रथित करने वाले सिद्धान्तों का सूत्रीकरण।

द्रव्य—गैसें, द्रव तथा ठोस, जो विकिरण ऊर्जा सहित विश्व का निर्माण करते हैं।

विकिरण ऊर्जा—प्रकाश, एक्स किरणें, रेडियो तरंगें।

द्रव्यमान—वह मात्रा जो किसी वस्तु की गति की दशा में परिवर्तन लाने वाले प्रतिरोध को मापती है।

भार—वह बल जिससे पृथ्वी के द्वारा कोई वस्तु आकर्षित होती है।

भौतिक पदार्थ—किसी भी प्रकार का द्रव्य।

समांग पदार्थ—पदार्थ जिसमें सर्वत्र समान गुणधर्म हों।

विषमांग पदार्थ—पदार्थ जिसके अंगों में विभिन्न गुणधर्म हों।

खनिज—कोई समांग पदार्थ, जो प्रकृति में अकार्बनिक प्रक्रमों के अभिक्रियाफल के रूप में पाया जाय।

पदार्थ—द्रव्य की समांग प्रजाति, जिसकी निश्चित रासायनिक संरचना हो।

विलयन—कोई समांग पदार्थ जिसकी कोई निश्चित संरचना न हो।

यौगिक—कोई पदार्थ जो दो या अधिक पदार्थों में अपघटित हो सके।

तात्विक पदार्थ या तत्व—कोई पदार्थ जो अपघटित न हो सके।

पदार्थों के गुणधर्म—उनके विशिष्ट गुण।

भौतिक गुणधर्म—वे गुणधर्म जिनका रासायनिक अभिक्रियाओं में भाग लेने में कोई प्रयोजन नहीं रहता, यथा, क्रिस्टलफलकों का निर्माण, विदर, स्वाद, विलेयता, घनत्व, गलनांक, घातवर्ध्यता, तन्यता, कठोरता, रंग।

रासायनिक गुणधर्म—वे गुणधर्म जो रासायनिक अभिक्रियाओं में सम्मिलित होने से सम्बन्धित हों।

रासायनिक अभिक्रियायें—वे प्रक्रम जो पदार्थों को अन्य पदार्थों में परिवर्तित करें।

मिश्रधातु—एक धात्वीय पदार्थ जिसमें दो या अधिक तत्व हों।

ऊर्जा के रूप—स्थितिज ऊर्जा, गतिज ऊर्जा, ऊष्मा, विकिरण ऊर्जा, रासायनिक ऊर्जा।

ऊर्जा अविनाशिता के नियम—सभी सामान्य परिवर्तनों में एक प्रकार की ऊर्जा के लोप होने पर साथ-साथ समतुल्य मात्रा में दूसरे रूपों में ऊर्जा का उदय।

ताप—वह गुण जो ऊष्मा प्रवाह की दिशा को निर्धारित करे।

कैलारी—ऊष्मा की इकाई, ऊष्मा की वह मात्रा जो 1 ग्रा० जल के ताप को 1° से० बढ़ाने के लिये आवश्यक हो।

ताप मापक्रम—सेण्टीग्रेड मापक्रम (सेल्सियस मापक्रम), फारेनहाइट मापक्रम, केल्विन मापक्रम (निरपेक्ष ताप मापक्रम)।

दाब—प्रति इकाई क्षेत्रफल पर बल। दाब की इकाइयाँ—वायु०, मिमी० Hg, पौंड प्रति वर्ग इंच, ग्रा०/सेमी०^2।

ठोस, द्रव, गैसें।

क्रिस्टलीय अवस्था। क्रिस्टल—एक समांग पदार्थ जिसने तत्क्षण समतल फलकों के द्वारा घिरा हुआ आकार ग्रहण कर लिया हो। अक्रिस्टलीय ठोस। अतिशीतलित द्रव।

वैज्ञानिक विधि—समस्त तथ्यों को स्वीकार करने की प्रवृत्ति, ईर्ष्या से मुक्ति, स्वाभाविक तर्क, व्यापक कथनों के द्वारा तथ्यों का वर्गीकरण एवं सह-सम्बन्ध।

अभ्यास

1.14 2 सेमी० भुजा वाले एक स्वर्णिम घन का भार 155.4 ग्रा० है। स्वर्ण का घनत्व क्या होगा?

1.15 निम्नांकित पदार्थों को समांग अथवा विषमांग के रूप में वर्गीकृत कीजिये—

विशुद्ध स्वर्ण	वायु	काँच
दूध	बर्फ	शर्करा
लकड़ी	गैसोलीन	कहवा (काफ़ी)

1.16 क्या खनिज की परिभाषा के अनुसार गलेश्वरी के बर्फ को खनिज के रूप में वर्गीकृत किया जावेगा?

1.17 निम्नांकित समांग भौतिक पदार्थों को पदार्थों या विलयनों में वर्गीकृत कीजिये—

वर्षा जल	समुद्री जल	ऑक्सिजन
वायु	गैसोलीन	पारद
स्टर्लिंग रजत	लवण	शहद (मधु)

1.18 किस प्रमाण से यह सिद्ध होता है कि जल यौगिक है, तत्व नहीं ? किस प्रमाण से यह संकेत मिलता है कि आक्सिजन तत्व है, यौगिक नहीं ? प्रथम वाक्य में "सिद्ध होता है" शब्द क्यों प्रयुक्त हुआ है जब कि द्वितीय वाक्य में "संकेत मिलता है ?"

1.19 200 ग्रा० जल के ताप को 10° से० से 50° से० तक बढ़ाने में कितनी ऊष्मा की आवश्यकता होगी ?

1.20 विशुद्ध लोह का गलनांक 1535° से० हो तो फारेनहाइट मापक्रम में क्या ताप होगा ?

संदर्भ ग्रंथ

वर्णनात्मक रसायन से सम्बन्धित अधिकाधिक जानकारी निम्न पाठ्यपुस्तकों एवं कृतियों से उपलब्ध हो सकेगी :—

एम० सी० स्नीड तथा जे० एल० मैनार्ड—General Inorganic Chemistry. डी० वान नास्ट्रेंड कम्पनी, न्यूयार्क, 1942.

एफ० एफ्रैम—Inorganic Chemistry. इण्टर साइंस पब्लिशर्स, न्यूयार्क, 1954.

जे० एच० हिल्डेब्रांड तथा आर० ई० पावेल—Principles of Chemistry. मैकमिलन कम्पनी, न्यूयार्क, 1952.

डब्लू० एम० लैटीमर तथा जे० एच० हिल्डेब्रांड—Reference Book of Inorganic Chemistry. मैकमिलन कम्पनी, न्यूयार्क, 1951.

निम्न पुस्तिकाओं में भी पर्याप्त उपयोगी सामग्री उपलब्ध है। यह सुझाव है कि रसायन में विशेष योग्यता प्राप्त करने के इच्छुक विद्यार्थियों के पास इनमें से किसी एक की एक प्रति अवश्य हो:—

चार्ल्स डी० हाड्गमैन (प्रधान सम्पादक)—Handbook of Chemistry & Physics. केमिकल रबर पब्लिशिंग कम्पनी, क्लीवलैंड, ओहियो।

एन० ए० लांजे—Handbook of Chemistry. हैंडबुक पब्लिशर्स, सैंडस्की, ओहियो।

तत्वों तथा यौगिकों के सम्बन्ध में विस्तृत सूचना अंग्रेजी में उपलब्ध सर्वश्रेष्ठ निम्न विस्तृत कृतियों में मिलेगी—

जे० डब्लू० मेलर—A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. लांगमैंस ग्रीन एण्ड कम्पनी, न्यूयार्क, 1922-1937.

आप निम्न पुस्तकों को रसायन के इतिहास के लिये पढ़ सकते हैं:—

अलेक्जैंडर फिंडले—One Hundred Years of Chemistry. मैकमिलन कम्पनी, न्यूयार्क, 1948.

मैरी ई० वीक्स—Discovery of Elements. जर्नल आफ केमिकल एजूकेशन, ईस्टन, पै० 1945.

एच० एन० स्मिथ—Torchbearers of Chemistry. एकेडेमिक प्रेस, न्यूयार्क, 1949.

बर्नार्ड जाफे—Crucibles: The Story of Chemistry from Ancient Alchemy to Nuclear Fission. सिमन एण्ड शुस्टर, न्यूयार्क, 1948.

एफ० जे० मूर—(डब्लू० टी० हाल द्वारा संशोधित) A History of Chemistry. मैग्राहिल बुक कम्पनी, न्यूयार्क, 1939.

नक्षत्रों, ग्रहों, पुच्छलतारों तथा अन्त:तारकीय अवकाश इत्यादि के लिये देखें—

आर० एच० बेकर—Astronomy, डी० वान नास्ट्रैंड कम्पनी, न्यूयार्क, 1950.

इसके अतिरिक्त अनेक रुचिकर लेख **जर्नल आफ केमिकल एजूकेशन** तथा **साइंटिफिक अमेरिकन** में मिलेंगे। **इनसाइक्लोपीडिया ब्रिटैनिका** (विश्वकोष) में भी रसायन सम्बन्धी उत्तम लेख हैं।

२

द्रव्य की परमाणु-संरचना

किसी भी प्रकार के द्रव्य के गुणधर्मों को जब द्रव्य की रचना के साथ अर्थात् परमाणुओं, अणुओं तथा इनसे भी सूक्ष्म कणों के रूप में, जिनसे यह बना हुआ है, सम्बद्ध कर दिया जाता है तो उन्हें अत्यधिक सरलता एवं स्पष्टता के साथ सीखा तथा समझा जा सकता है। इस अध्याय में द्रव्य के परमाणु सिद्धान्त विषय को ही लिया जावेगा।

यह अध्याय परिकल्पनाओं, सिद्धान्तों एवं नियमों (अनुभाग 2.1) के सूक्ष्म दिवेचन से प्रारम्भ होता है। अगले अनुभाग (2.2) में द्रव्य के परमाणु सिद्धान्त का वर्णन और 150 वर्ष पूर्व इस सिद्धान्त के पक्ष में डाल्टन द्वारा प्रस्तावित तर्कों को प्रस्तुत किया गया है। इसके पश्चात् (अनुभाग 2.3) परमाणुओं तथा अणुओं के अध्ययन की आधुनिक विधियाँ दी गई हैं। फिर (अनुभाग 2.4) उदाहरण के स्वरूप ताम्र के क्रिस्टल का वर्णन है जो सरल नियमित क्रम के परमाणुओं से बना है और फिर (अनुभाग 2.5) आयोडीन के क्रिस्टल का वर्णन है जो अणुओं से बना है। इसी अनुभाग में इलेक्ट्रान सूक्ष्मदर्शी के द्वारा लिये गये अणुओं के कुछ फोटोग्राफ़ भी दिखाये गये हैं। अनुभाग 2.6 में क्रिस्टलों के प्रणालियों में वर्गीकरण का संक्षिप्त विवरण है। अनुभाग 2.7 तथा 2.8 में गैसों तथा द्रवों की प्रकृति एवं वाष्पीकरण तथा ऊर्ध्वपातन प्रक्रमों का वर्णन है और अनुभाग 2.9 में ताप एवं अणुओं की गति के मध्य सम्बन्ध का विवेचन है। रसायन के और आगे अध्ययन में परमाणु एवं अणु सिद्धान्त के ये समस्त विस्तार महत्वपूर्ण हैं।

2–1 परिकल्पनायें, सिद्धान्त एवं नियम

पहले पहल जब कोई विचार अनेक तथ्यों की व्याख्या कर सके अथवा उनमें सम्बन्ध स्थापित कर सके तो उस विचार को **परिकल्पना** कहते हैं। ऐसी परिकल्पना की आगे और परीक्षा की जा सकती है तथा इससे निकलने वाले निगमों की पुष्टि भी प्रयोगों द्वारा की जा सकती है। यदि प्रयोग के परिणामों से यह मेल खाती हो तो परिकल्पना को **सिद्धान्त** या **नियम** के नाम से सम्बोधित किया जाता है।

किसी सिद्धान्त द्वारा, जैसे कि परमाणु सिद्धान्त द्वारा, सामान्यत: विश्व के किसी अंश की प्रकृति के सम्बन्ध में कोई न कोई विचार प्रस्तुत होता है जबकि नियम द्वारा प्रेक्षित प्रयोगात्मक तथ्यों के सम्बन्ध में सारांश ही व्यक्त हो सकता है। उदाहरणार्थ, क्रिस्टलों के फलकों के बीच के कोणों में स्थिरता का नियम पाया जाता है। यह नियम बताता है कि जब भी किसी विशुद्ध पदार्थ के विभिन्न क्रिस्टलों के संगत फलकों के मध्य के कोणों को मापा जाता है तो उनके मान समान पाये जाते हैं। यह नियम केवल इतना ही बताता है कि किसी विशुद्ध पदार्थ के क्रिस्टलों के संगत फलकों के कोणों के मान समान होते हैं, चाहे क्रिस्टल छोटा हो या बड़ा। वह किसी प्रकार से इस तथ्य का स्पष्टीकरण नहीं करता। इस तथ्य का विवेचन तो क्रिस्टलों के परमाणु-सिद्धान्त द्वारा ही प्राप्त होता है जो यह बताता है कि क्रिस्टलों में परमाणु एक नियमित क्रम से व्यवस्थित होते हैं।

यह उल्लेखनीय है कि रसायनज्ञ तथा अन्य वैज्ञानिक "सिद्धान्त" शब्द का प्रयोग दो विभिन्न अर्थों में करते हैं। इस शब्द का प्रथम अर्थ, जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है वह परिकल्पना है जिसकी पुष्टि हो चुकी है। सिद्धान्त शब्द का दूसरा अर्थ ज्ञान के व्यवस्थित कोष से है जिसमें उपर्युक्त संकुचित अर्थ में तथ्यों, नियमों तथा निगमनिक तर्कों इत्यादि का सम्मिश्रण है। अतः परमाणु सिद्धान्त से हमारा प्रयोजन केवल इस विचार से नहीं होता कि पदार्थ परमाणुओं से बने हुये हैं किन्तु पदार्थ सम्बन्धी उन समस्त तथ्यों से है जो परमाणु के रूप में विवेच्य और व्याख्या के योग्य हों तथा उन तर्कों से है जो परमाणु संरचना के आधार पर पदार्थों के गुणधर्मों की विवेचना करने के लिये विकसित किये गये हों।

2–2 परमाणु सिद्धान्त

समस्त रासायनिक सिद्धान्तों में परमाणु सिद्धान्त सबसे अधिक महत्वपूर्ण है। 1805 ई० में मैनचेस्टर के एक अंग्रेज रसायनज्ञ एवं भौतिकशास्त्री जान डाल्टन (1766-1844) ने यह परिकल्पना की कि समस्त पदार्थ **द्रव्य के सूक्ष्म कणों से बने हैं। विभिन्न तत्वों के अनुसार ये कई प्रकार के होते हैं।** उसने इन कणों को परमाणु कहा जो ग्रीक शब्द "एटॉमास" (atomos) से व्युत्पन्न है और जिसका अर्थ होता है "अविभाज्य"। इस परिकल्पना के द्वारा उसने रासायनिक क्रियाओं में भाग लेने वाले पदार्थों के भारों के मध्य पारस्परिक सम्बन्ध की जो पहले ज्ञात तो थे परन्तु जिनकी सन्तोषजनक विवेचना नहीं हो पाई थी, सरल विवेचना की अथवा उनके चित्र प्रस्तुत किये। ज्यों-ज्यों रसायन तथा भौतिकी के क्षेत्र में नवीन कार्यों से इसकी पुष्टि होती गई, डाल्टन की परमाणु परिकल्पना बदल कर परमाणु सिद्धान्त बन गई। अब परमाणु के अस्तित्व को तथ्य के रूप में स्वीकार किया जाता है।

परमाणुओं के सम्बन्धमें हमारे ज्ञान की अभिवृद्धि से ही प्रचलित शती में विज्ञान की तीव्र प्रगति का मूर्त रूप स्पष्ट हो जाता है। बीसवीं शती के प्रारम्भ में लिखी गई रसायन की किसी भी लोकप्रिय पाठ्यपुस्तक में परमाणुओं की परिभाषा "कल्पित इकाइयां जिनके संगठन से वस्तुयें बनी हैं" इस प्रकार दी जाती थी। अब केवल अर्ध शती के पश्चात् हमें परमाणुओं एवं अणुओं के अनेक गुणधर्मों की पूरी-पूरी जानकारी प्राप्त हुई है। अब परमाणुओं एवं अणुओं को "कल्पित" नहीं कहा जा सकता।

परमाणु सिद्धान्त के पक्ष में डाल्टन के तर्क

परमाणुओं की कल्पना अत्यन्त प्राचीन है। ग्रीस के दार्शनिक डेमोक्रिटस (लगभग 460-370 ई० पू०) ने जिसने अपने पूर्ववर्ती दार्शनिकों से कुछ विचार ग्रहण किये थे, बताया कि विश्व की रचना शून्य (निर्वात) एवं परमाणुओं से हुई है। परमाणुओं को सनातन और अविभाज्य माना गया—अत्यन्त सूक्ष्म, इतना सूक्ष्म कि उनके आकार को घटाया नहीं जा सकता था। उसने विभिन्न पदार्थों, यथा जल तथा लोह, के परमाणुओं को मूलतः समान किन्तु ऊपर-ऊपर कुछ-कुछ पृथक् बताया। जल के परमाणु चिकने एवं गोल होने के कारण एक दूसरे के ऊपर फिसल सकते हैं जबकि लोह के परमाणु खुरदुरे एवं कटीलेदार होने के कारण इस प्रकार लिपट जाते हैं कि एक ठोस पिंड बन जाता है।

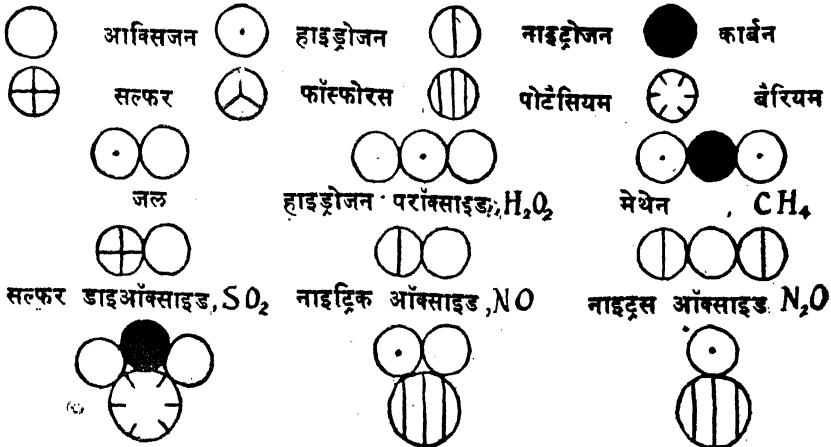
डेमोक्रिटस का परमाणु-सिद्धान्त विशुद्ध कल्पना था और उपयोगी बनने के लिये अत्यधिक सामान्य। फिर भी डाल्टन का परमाणु-सिद्धान्त एक परिकल्पना थी जिसके द्वारा तमाम तथ्यों की विवेचना सरल एवं तार्किक विधि से हो सकती थी।

1785 ई० में फ्रांसीसी रसायनज्ञ एण्टाइन लारेंट लेव्वाजिये (1743-1794) ने यह स्पष्ट रूप से प्रदर्शित किया कि रासायनिक अभिक्रिया के समय द्रव्यमान में कोई परिवर्तन

नहीं होता—अभिक्रियाफलों का द्रव्यमान अभिक्रिया करने वाले पदार्थों के द्रव्यमान के बराबर होता है। इस व्यापक कथन को **द्रव्यमान संरक्षण का नियम** कहते हैं।

1799 ई० में एक दूसरे व्यापक नियम, **स्थिर अनुपात का नियम** की प्रतिज्ञा फ्रांसीसी रसायनज्ञ जोसेफ लुई प्राउस्ट (1754-1826) द्वारा की गई। स्थिर अनुपात का नियम बताता है कि **किसी पदार्थ के विभिन्न नमूनों में इसके प्राथमिक घटक तत्व एक ही अनुपात में होते हैं।** उदाहरणार्थ, विश्लेषण के द्वारा यह ज्ञात हुआ कि जल के किसी भी नमूने में हाइड्रोजन तथा आक्सिजन ये दोनों तत्व भार के अनुसार 1:8 अनुपात में वर्तमान रहते हैं। 1 ग्राम हाइड्रोजन तथा 8 ग्राम आक्सिजन मिलकर 9 ग्राम जल बनाते हैं।

डाल्टन ने यह परिकल्पना व्यक्त की कि तत्व परमाणुओं से बने हैं, एक ही तत्व के समस्त परमाणु एक समान होते हैं और यौगिक की उत्पत्ति एक तत्व के कुछ परमाणुओं के साथ दूसरे तत्व के कुछ परमाणुओं के संयोग से होती है (व्यापक रीति से दो या अधिक तत्वों में प्रत्येक की निश्चित संख्या में परमाणुओं के संयोग से)। इस प्रकार वह द्रव्यमान संरक्षण के नियम एवं स्थिर अनुपात के नियम का भी सरल विवेचन प्रस्तुत करने में समर्थ हो सका।

एक दूसरे से बन्धित परमाणुओं का समूह **अणु है**। यदि जल का एक अणु दो परमाणु हाइड्रोजन तथा एक परमाणु आक्सिजन के संयोग से बनता हो तो द्रव्यमान संरक्षण नियम के अनुसार अणु का द्रव्यमान दो परमाणु हाइड्रोजन तथा एक परमाणु आक्सिजन के द्रव्यमानों का योग होगा। तब तो किसी यौगिक की निश्चित संगठन की विवेचना यौगिक के अणुओं में विभिन्न तत्वों के परमाणुओं के एक निश्चित अनुपात के द्वारा की जा सकती है।

चित्र 2.1 सन् 1803 में जान डाल्टन द्वारा प्रयुक्त परमाणुओं के संकेत तथा अणुओं के सूत्र।

डाल्टन ने एक दूसरे नियम को भी सूत्रबद्ध किया जिसे **सरल गुणित अनुपात का नियम** कहते हैं।* यह नियम बताता है कि **जब दो तत्व मिलकर एक से अधिक यौगिक बनाते हैं**

* डाल्टन के परमाणु सिद्धान्त की प्रथम बड़ी सफलता सरल गुणित अनुपात के नियम की खोज थी। यह नियम प्रयोगात्मक फलों से प्रेरित नहीं था बल्कि सिद्धान्त से निकाला गया और फिर प्रयोगों द्वारा इसकी परीक्षा की गई।

तो एक तत्व के भार जो उसी भार के दूसरे तत्व से संयोग करते हैं वे छोटी पूर्ण संख्या के रूप में होते हैं। प्रयोग द्वारा यह ज्ञात है कि जल में हाइड्रोजन तथा आक्सिजन का भार अनुपात है, 1:8 परन्तु हाइड्रोजन परऑक्साइड में यही अनुपात 1:16 है। जल तथा हाइड्रोजन परऑक्साइड दोनों में ही एक ही भार, अर्थात् 1 ग्राम हाइड्रोजन के साथ आक्सिजन के 16 ग्राम भार संयोग करते हैं अर्थात् इन भारों का अनुपात 1 तथा 2 छोटी पूर्ण संख्यायें हैं। इस अनुपात की व्याख्या यह कल्पना करके की जा सकती है कि हाइड्रोजन परऑक्साइड में जल की अपेक्षा हाइड्रोजन के एक अणु के साथ आक्सिजन के दुगुने परमाणु संयोग करते हैं। इस परिस्थिति को चित्र 2.1 द्वारा प्रकट किया गया है जिसमें डाल्टन के द्वारा कुछ तत्वों के परमाणुओं एवं यौगिकों के अणुओं के प्रदर्शन के लिये प्रयुक्त संकेतों को दर्शाया गया है।

डाल्टन के पास यौगिकों के यथार्थ सूत्रों को निश्चित करने का कोई साधन न था। जहाँ तक सम्भव हो सका उसने सरल सूत्र ही चुने; जैसे कि उसने यह कल्पना की कि जल के एक अणु में एक परमाणु हाइड्रोजन तथा एक परमाणु आक्सिजन के थे जैसा कि चित्र में प्रदर्शित किया गया है किन्तु वास्तव में दो परमाणु हाइड्रोजन तथा एक परमाणु आक्सिजन से जल का अणु बना है।

अभ्यास

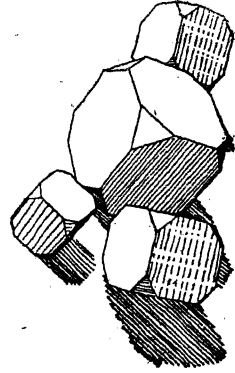
2.1 सलफर डाइ ऑक्साइड के अणु में एक परमाणु गंधक तथा दो परमाणु ऑक्सिजन के होते हैं। सलफर डाइ ऑक्साइड में, भार के अनुसार, 50% गन्धक तथा 50% आक्सिजन है। गन्धक तथा आक्सिजन के परमाणुओं के आपेक्षिक भारों के सम्बन्ध में आपकी क्या राय है ?

2.2 रासायनिक विश्लेषण के आधार पर कार्बन मोनो ऑक्साइड में 43% कार्बन तथा 57% आक्सिजन होता है। कार्बन डाइ आक्साइड में 27% कार्बन तथा 73% आक्सिजन प्राप्त हुआ। यह दिखाइये कि ये अंक सरल गुणित अनुपात के नियम के अनुकूल हैं।

2–3 परमाणुओं तथा अणुओं के अध्ययन की आधुनिक विधियाँ

उन्नीसवीं शती के उत्तरार्ध में रसायनज्ञों ने पदार्थों के गुणधर्मों की व्याख्या अणुओं की कल्पित संरचना—अर्थात् एक दूसरे के सापेक्ष परमाणुओं की निश्चित व्यवस्था—के आधार पर प्रारम्भ कर दी थी। किन्तु अनेक पदार्थों के अणुओं तथा क्रिस्टलों की परमाणु संरचना की ठीक-ठीक जानकारी अर्वाचीन काल में, 1920 ई० के लगभग ही प्राप्त हो सकी। भौतिक शास्त्रियों ने द्रव्य की संरचना के विषय में खोज करने की कई विधियाँ ढूँढ निकाली हैं। इनमें से एक विधि पदार्थों के स्पेक्ट्रमों की व्याख्या है (चित्र 28.1)। उदाहरणार्थ, जल-बाष्प युक्त ज्वाला से जो प्रकाश उत्सर्जित होता है वह जल-अणु की विशिष्टता है, इसे जल बाष्प का स्पेक्ट्रम कहते हैं। जल के स्पेक्ट्रम की रेखाओं को मापा जा चुका है और विश्लेषण के पश्चात् यह पाया गया है कि इसके अणु में जो दो हाइड्रोजन परमाणु हैं वे परमाणु से लगभग 0.97Å* दूर हैं। साथ ही, यह भी दिखाया जा चुका है कि दोनों हाइड्रोजन परमाणु

*आंगस्ट्राम (संकेत Å), लम्बाई की इकाई है जो परमाणुओं तथा अणुओं के वर्णन में प्रयुक्त होती है और 1×10^{-8} सेमी० के बराबर है। लम्बाई की यह सूक्ष्म इकाई सुविधाजनक है क्योंकि अणु या क्रिस्टल में परमाणु अपने पार्श्ववर्ती परमाणु से 1Å से 3Å दूर तक होते हैं और 0.97×Å लिखना सरल है। यह नामकरण स्वीडन के भौतिकशास्त्री ऐंडर्स जोनस आंग्स्ट्रॉम (1814-1874) के सम्मान में किया गया था।

आक्सिजन परमाणु से विपरीत दिशाओं में स्थित नहीं हैं किन्तु अणु ही झुका हुआ है और तीन परमाणुओं के द्वारा निर्मित कोण 106^0 है। कई सरल अणुओं में परमाणुओं तथा परमाणुओं के द्वारा निर्मित कोणों के बीच की दूरी स्पेक्ट्रमलेखी विधियों के द्वारा निश्चित की गई है।

चित्र 2.2 प्राकृत ताम्र के क्रिस्टल।

यही नहीं, अनेक पदार्थों की संरचनायें इलेक्ट्रान विवर्तन या एक्स किरणों के विवर्तन की विधि से ज्ञात की जा चुकी हैं। ये विधियाँ अत्यन्त जटिल होने के कारण इस पुस्तक में वर्णनीय नहीं किन्तु यदि आप इन्हें जानना चाहें तो इस अध्याय के अन्त में दिये गये संदर्भ ग्रंथों या शोध-पत्रिकाओं में पढ़ सकते हैं। अगले पृष्ठों में हम उन अनेक परमाणु संरचनाओं का वर्णन करेंगे जो इन विधियों के द्वारा ज्ञात की जा चुकी हैं।

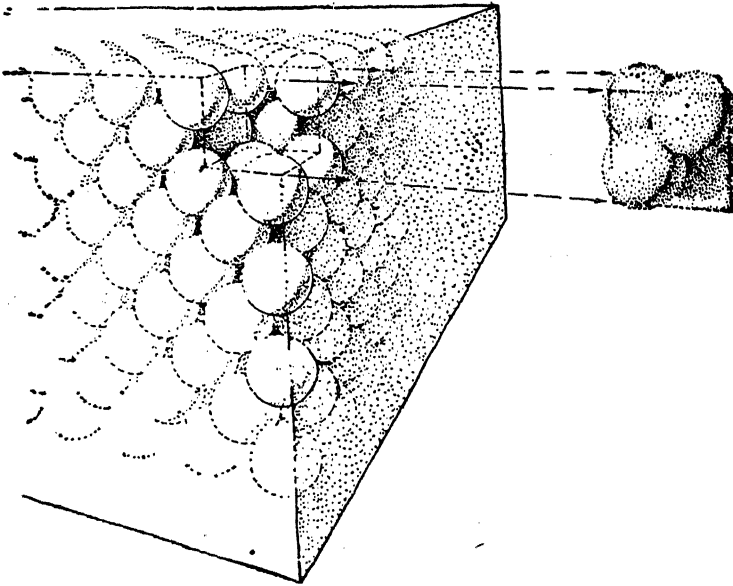
2-4 क्रिस्टल परमाणुओं की व्यवस्था

अधिकांश ठोस पदार्थ क्रिस्टलीय होते हैं। कभी-कभी किसी ठोस पदार्थ के कण स्वयमेव एकाकी क्रिस्टल होते हैं, जैसे नमक में सोडियम क्लोराइड के घनाकार क्रिस्टल। कभी-कभी ये एकाकी क्रिस्टल बहुत बड़े होते हैं; कभी-कभी प्राकृतिक रूप में खनिजों के क्रिस्टल व्यास में कई गज़ होते हैं।

चित्र 2.3 शीतल करके खींची हुई ताम्र छड़ के एक खण्ड की पालिश की गई एवं निक्षारित सतह जिसमें वे छोटे-छोटे क्रिस्टल कण दिखाए गये हैं जिनसे धातु बनी है। आवर्धन 200 गुना। इसमें वृत्ताकार धब्बे गैस बुदबुदों के हैं (डा० एस० काइरौपुलोस से उद्धृत)

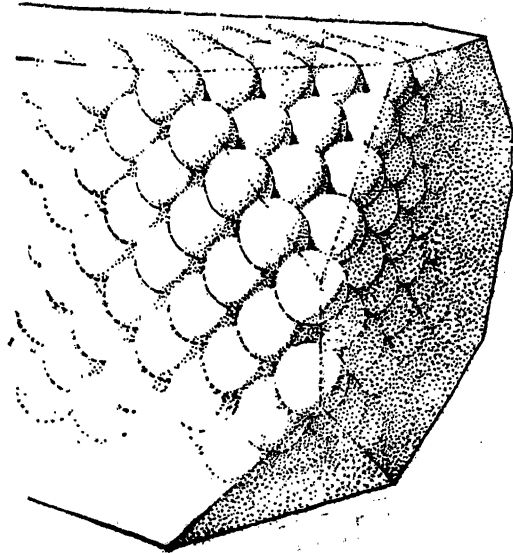
विवेचना करते समय हम ताम्र को उदाहरण स्वरूप काम में लावेंगे। ताम्र अयस्क के निक्षेपों में ताम्र के क्रिस्टलों की कोर 1 सेमी० से भी अधिक देखी गई है (चित्र 2.2) ताम्र धातु के टुकड़े में ताम्र का एक भी एकाकी क्रिस्टल नहीं होता किन्तु क्रिस्टलों का एक समुच्चय होता है। किसी धातु की सतह पर पालिश करके फिर उसे अम्ल से थोड़ा उत्कीर्णित करके किसी भी धातु के नमूने में क्रिस्टल के दानों (कणों) को भलीभाँति देखा जा सकता है। प्रायः ये कण बहुत सूक्ष्म होते हैं और सूक्ष्मदर्शी की सहायता से ही देखे जा सकते हैं (चित्र 2.3) किन्तु कभी-कभी वे बड़े होते हैं और आंखों से सरलतापूर्वक देखे जा सकते हैं जैसे कि पीतल की कुंडी में।

प्रयोग* द्वारा यह ज्ञात हुआ है कि **प्रत्येक क्रिस्टल** परमाणुओं से बना है जो एक त्रि-विम जालक में व्यवस्थित हैं–जिसकी आवृति नियमित रूप से स्वयमेव होती रहती है। ताम्र के क्रिस्टल में सभी परमाणु एक–समान हैं और वे चित्र 2.4 तथा 2.5 की भाँति व्यवस्थित होते हैं। इसी ढंग से एक–समान आकार के गोलों को एक–साथ भरने से न्यूनतम आयतन घिरता है।

चित्र 2.4 तथा 2.5 को देखते समय आपको अवश्य स्मरण हो जावेगा कि क्रिस्टल की अपेक्षा परमाणुओं को बहुत बढ़ा करके दिखाया गया है। यदि क्रिस्टल छोटे भी होते, उनके

चित्र 2.4 ताम्र के क्रिस्टल में परमाणुओं की योजना। छोटा घन जिसमें ताम्र के चार परमाणु होते हैं, संरचना की इकाई है और इसकी पुनरावृत्ति से परिपूर्ण क्रिस्टल प्राप्त होता है।

कोर लगभग 0.1 मिमी० ही लम्बे होते, तो भी प्रत्येक कोर पर एक पंक्ति में प्रायः 400000 परमाणु होते।

* एक्स किरण विवर्तन द्वारा।

किसी क्रिस्टल में परमाणुओं की **व्यवस्था की नियमितता** ही क्रिस्टल की विशिष्ट गुणधर्म, मुख्यतः बहुफलकों के आकार में विकसित होने का मुख्य गुणधर्म, प्रदान करती है। (बहुफलक एक ठोस आकृति है जो समतल फलकों से घिरी होती है)। क्रिस्टलों के फलक परमाणुओं के पृष्ठ-स्तरों के अनुसार परिभाषित होते हैं जैसा कि चित्र 2.4 तथा 2.5 में

चित्र 2.5 ताम्र के क्रिस्टल का एक अन्य परमाणविक दृश्य जिसमें लघु अष्टफलकीय फलकों तथा बृहत घन फलकों को प्रदर्शित किया गया है।

दिखाया गया है। ये फलक एक दूसरे से किसी कोण पर स्थित होते हैं जिनके विशिष्ट मान होते हैं। ये मान एक ही पदार्थ के समस्त नमूनों के लिये समान होते हैं। इन फलकों के आकार नमूने के साथ बदल सकते हैं किन्तु उनके बीच के कोण स्थिर रहते हैं। चित्र 2.4 तथा 2.5 से प्रदर्शित ताम्र के मुख्य-मुख्य पृष्ठ-स्तर एक घन के फलकों के अनुरूप हैं, ये फलक सदैव एक दूसरे से समकोण पर होते हैं। घन के एक सिरे को काट देने पर जो लघुतर पृष्ठ-स्तर प्राप्त होता है **अष्टफलकीय फलक** कहलाता है। ताम्र अयस्क के निक्षेपों में पाया गया प्राकृत-ताम्र प्रायः घनाकर तथा अष्टफलकीय फलकों वाले क्रिस्टलों के रूप में होता है।

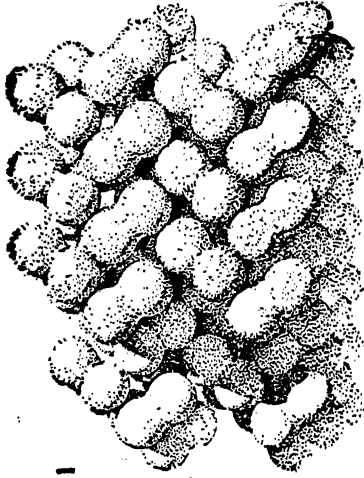
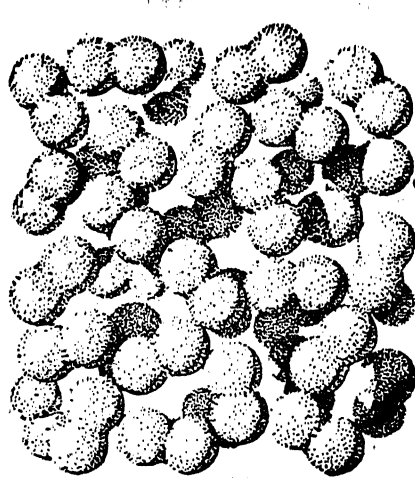
परमाणु कठोर गोलाकृत न होकर मृदु होते हैं अतः बल-प्रयोग के द्वारा उन्हें और निकट ढकेला जा सकता है (संपीडित किया जाता है)। उदाहरणार्थ, ऐसा संपीडन तब होता है जब वर्द्धित दाब में ताम्र क्रिस्टल का आयतन कुछ-कुछ न्यून हो जाता है। सामान्य दशाओं में परमाणुओं के जो आकार नियत किये जाते हैं वे किसी क्रिस्टल के एक परमाणु के केन्द्र के समान प्रकार के पार्श्ववर्ती परमाणु के केन्द्र की बीच की दूरी को बताते हैं। कमरे के ताप तथा वायुमण्डलीय दाब पर एक ताम्र परमाणु तथा 12 निकटतम पार्श्वस्थ परमाणुओं के मध्य की दूरी 2.55Å है, धात्वीय ताम्र में यह ताम्र परमाणु का **व्यास** कहलाता है। ताम्र परमाणु की त्रिज्या इसकी आधी होती है।

2–5 द्रव्य की आणविक संरचना

आणविक क्रिस्टल

ताम्र का क्रिस्टल जिसे हम द्रव्य के भेद के रूप में विवेचित करते आये हैं, एक नियमित जालक में व्यवस्थित परमाणुओं से बना है। अब हम ऐसे क्रिस्टलों का वर्णन करेंगे,

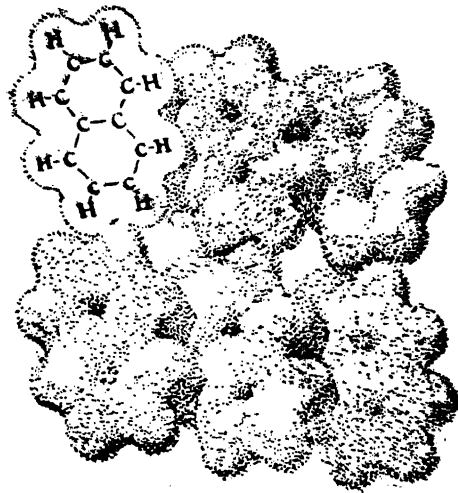
जिनमें **परमाणुओं के विविक्त समूह** (स्पष्ट समूह) होते हैं जो **अणु** कहलाते हैं। ऐसे **क्रिस्टल** आणविक क्रिस्टल कहलाते हैं।

आणविक क्रिस्टल का एक उदाहरण चित्र 2.6 में सबसे ऊपर बाईं ओर दिखाया गया है, जो श्याम–भूरे ठोस पदार्थ **आयोडीन** के क्रिस्टल की रचना है। यह देखा जाता है कि

चित्र 2.6 क्रिस्टल, द्रव, तथा गैसीय आयोडीन जिसमें द्विपरमाणुक I_2 अणुओं को प्रदर्शित किया गया है।

आयोडीन परमाणु युग्मों में समूहित होकर परमाणु बनाते हैं जिनमें प्रत्येक में दो परमाणु हैं। इस अनुभाग में तथा इसके बाद भी आयोडीन उदाहरण के रूप में प्रयुक्त हुआ है क्योंकि इसके अणु सरल हैं (केवल दो परमाणु हैं) और इसका सम्यक अध्ययन वैज्ञानिकों द्वारा किया जा चुका है।

इस आणविक क्रिस्टल के एक ही अणु में आयोडीन के दो परमाणुओं के बीच की दूरी विभिन्न अणुओं में परमाणुओं की दूरी से न्यूनतर है। प्रत्येक अणु में दो आयोडीन परमाणु केवल 2.70Å दूर हैं जबकि विभिन्न अणुओं में आयोडीन परमाणुओं की सबसे कम दूरी 3.54Å है।

किसी अणु के अन्तर्गत परमाणुओं के बीच क्रियाशील बल अतीव सशक्त होते हैं किन्तु अणुओं के मध्य क्रियाशील बल क्षीण होते हैं, परिणामस्वरूप अणु के रूप को परिवर्तित करना कठिन है किन्तु अणुओं को एक दूसरे के प्रति कुंडलित (वेष्ठित) करना अपेक्षतया सरल है। उदाहरणार्थ, दाब के प्रभाव से आयोडीन क्रिस्टल आकार में घटता है, इस प्रकार अणुओं को ढकेलने से विभिन्न अणुओं में आयोडीन परमाणुओं के बीच की दूरी को कई प्रतिशत कम किया जा सकता है किन्तु अणु अपने पूर्व आकार को सुरक्षित रखते हैं और अणु के अन्दर **अन्तःपरमाणवीय** दूरी में कोई विशेष परिवर्तन नहीं होता। जब आयोडीन के क्रिस्टल को न्यून ताप पर गरम किया जाता है तो इसका प्रसार होता है जिससे प्रत्येक अणु क्रिस्टल के भीतर अधिकाधिक स्थान घेरता है किन्तु एक अणु में दो आयोडीन परमाणुओं के बीच की दूरी सामान्य दूरी, 2.70Å के निकट ही स्थिर रहती है।

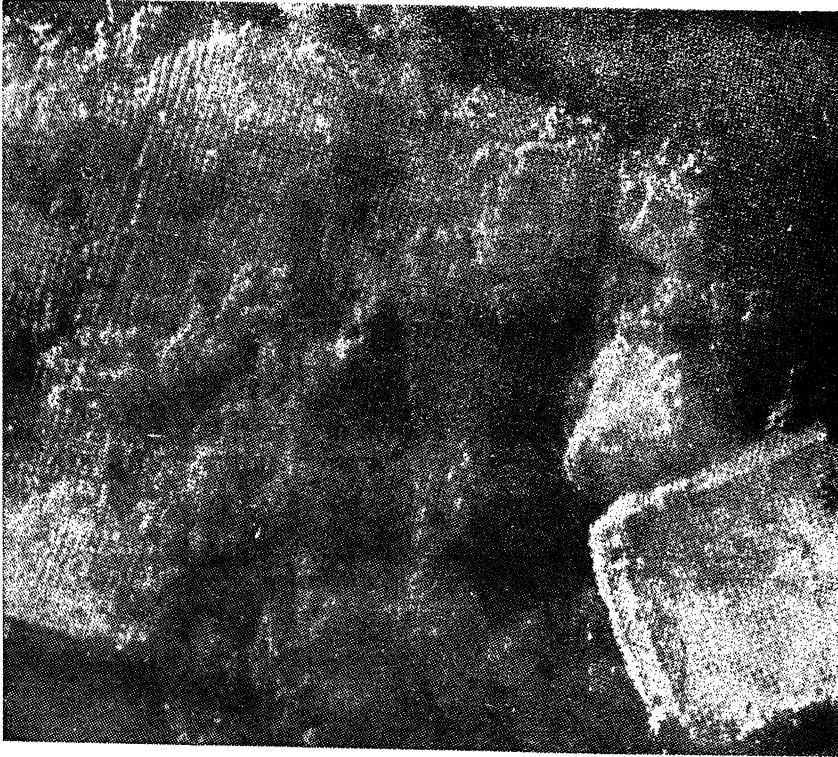
विभिन्न रासायनिक पदार्थों के अणुओं में परमाणुओं की संख्या भिन्न होती है, जो दृढ़ता से एक दूसरे के साथ बँधे होते हैं। अधिक जटिल अणु का एक उदाहरण चित्र 2.7 में प्रदर्शित है जो नेप्थलीन के क्रिस्टल का एक अंश है। नेप्थलीन के अणु में दस कार्बन

चित्र 2.7 नेप्थलीन के क्रिस्टल का एक अंश जिसमें $C_{10}H_8$ अणु प्रदर्शित किये गये हैं।

परमाणु तथा आठ हाइड्रोजन परमाणु होते हैं। ये दस कार्बन परमाणु दो षट्भुजीय वलयों में व्यवस्थित होते हैं जिनमें एक उभयनिष्ठ कोर पाई जाती है। नेप्थलीन वस्तुतः एक विशिष्ट गंधयुक्त वाष्पशील पदार्थ है। पतिंगा–गोलियों के रूप में यह पतिंगों के प्रत्याकर्षी (निवारक) रूप में प्रयुक्त होता है। नेप्थलीन के गुणधर्म इसके अणुओं की संरचना के द्वारा नियन्त्रित होते हैं।

इलेक्ट्रान सूक्ष्मदर्शी द्वारा अणुओं के फोटोग्राफ

पिछले कुछ वर्षों में अणुओं को देख पाना और उनके फोटो खींचना सम्भव हो गया है। वे अत्यन्त सूक्ष्म होने के कारण साधारण दृश्य–प्रकाश में सूक्ष्मदर्शी द्वारा नहीं देखे जा सकते क्योंकि इसके द्वारा प्रकाश के तरंग दैर्ध्य लगभग 5000Å से कम व्यास की वस्तुओं को नहीं ही देखा जा सकता। अब एक आश्चर्यजनक नवीन यंत्र, **इलेक्टान सूक्ष्मदर्शी** का विकास किया गया है जिसमें दिखाई पड़ने वाले व्यास से 100 गुना कम व्यास वाली वस्तुयें दिखाई

चित्र 2.8 टमाटर के कूर्चीरोध वाइरस अणुओं की एक परत का इलेक्ट्रान माइक्रोग्राफ। इस फोटोग्राफ को और अधिक स्पष्ट बनाने के लिये नमूने में स्वर्ण की पतली परत लेपित कर दी गई। इससे अणुओं की छाया के चिन्ह प्राप्त हुए। रेखीय आवर्धन 55000 (प्राइस, विलियम्स तथा वाइकाफ़, **आर्क० बायोके०** 7,175, 1946)।

पड़ती हैं। इलेक्ट्रान सूक्ष्मदर्शी में प्रकाश-किरणपुंज के स्थान में इलेक्ट्रान किरणपुंज प्रयुक्त किये जाते हैं। इसकी रैखिक आवर्धन क्षमता प्रायः 1,00,000 है जबकि साधारण सूक्ष्मदर्शी की लगभग 1000। इस प्रकार इलेक्ट्रान सूक्ष्मदर्शी के द्वारा 50Å व्यास तक की छोटी वस्तुयें देख पाना सम्भव है।

चित्र 2.9 ऊतिक्षय वाइरस प्रोटीन के क्रिस्टलों के इलेक्ट्रान माइक्रोग्राफ, जिसमें पृथक-पृथक अणुओं को व्यवस्थित ढंग से दिखाया गया है। रेखीय आवर्धन 65000 (आर० डब्लू० जी० वाइकाफ से उद्धृत)।

इलेक्ट्रान सूक्ष्मदर्शी द्वारा लिये गये दो फोटोग्राफों को चित्र 2.8 तथा 2.9 में दिखाया गया है। ये विषाणु (वाइरस) के अणुओं को जो टमाटर के पेड़ों में रोग फैलाते हैं प्रदर्शित करते हैं।* प्रत्येक कूर्चीरोध वाइरस अणु व्यास में लगभग 230Å है। यह लगभग 750,000 परमाणुओं से बना हुआ है। ऊतिक्षय वाइरस के अणु छोटे होते हैं, इनका व्यास 195Å है। प्रत्येक फोटोग्राफ़ में प्रत्येक अणु स्पष्टतः देखा जा सकता है और ऊतिक्षय-वाइरस प्रोटीन अणुओं के फोटोग्राफ़ में जिस प्रकार नियमित ढंग से अणु स्वतः व्यवस्थित होते हैं, प्रत्यक्ष है।

अब भी इलेक्ट्रान सूक्ष्मदर्शियों की आवर्धन क्षमता इतनी अधिक नहीं कि नेप्थलीन जैसे साधारण अणु देखे जा सकें और उनके चित्र खींचे जा सकें किन्तु वैज्ञानिक इस उपकरण

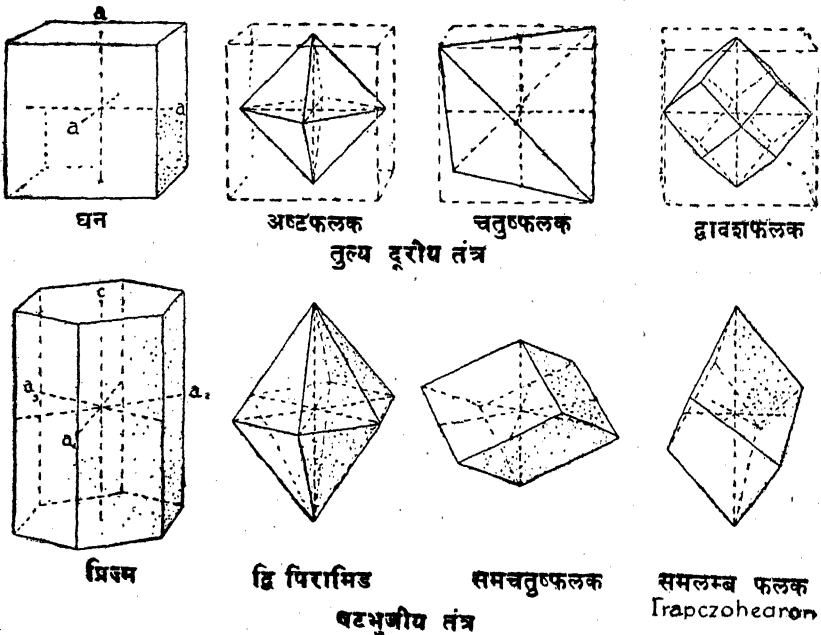
* वाइरसों से सम्बन्धित संक्षिप्त विवरण अध्याय 31 में दिया गया है।

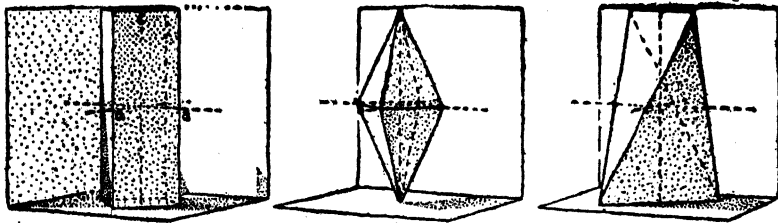
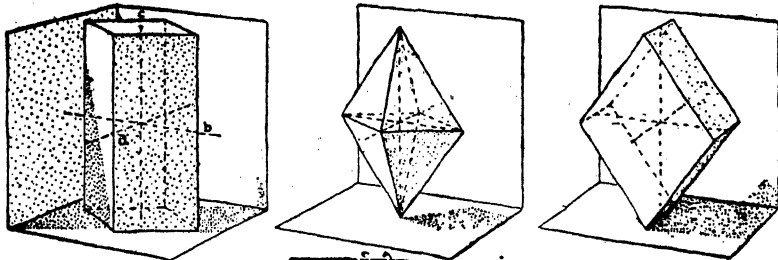
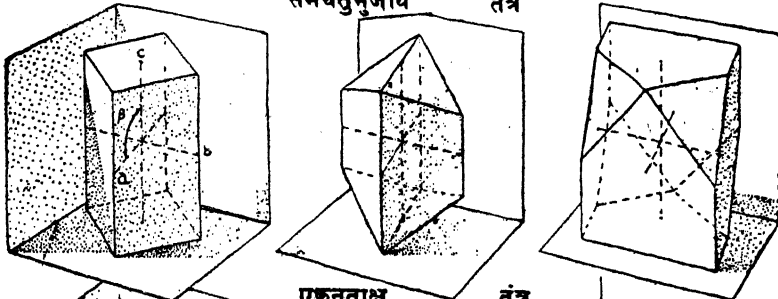
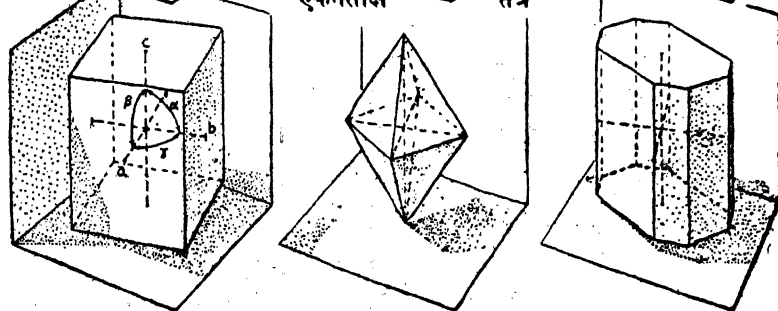
को सुधारने का प्रयत्न कर रहे हैं और शायद इस पुस्तक के तृतीय संस्करण तक (?) नेप्थलीन का इलेक्ट्रान सूक्ष्म-चित्र (माइक्रोग्राफ) इसमें सम्मिलित करने के लिये उपलब्ध हो जाय।

क्रिस्टल षट् प्रणालियाँ

कभी-कभी रसायनज्ञ क्रिस्टलों की पहचान के लिये उनके दृश्य रूपों का उपयोग करते हैं। क्रिस्टलों के रूपों का वर्णन क्रिस्टल विज्ञान (क्रिस्टलिकी) नामक विज्ञान का विषय है। प्रत्येक क्रिस्टल को क्रिस्टल षट् प्रणालियों में से किसी एक में वर्गीकृत किया जा सकता है। ये षट् प्रणालियां हैं :—घनीय (सममाप), षट्कोणीय, चतुर्भुजी, आर्थो समचतुर्भुजीय, एक-नताक्ष तथा त्रि-नताक्ष। इन छहों प्रणालियों के क्रिस्टलों के विशिष्ट रूपों को चित्र 2.10 तथा 2.11 में प्रदर्शित किया गया है।

2–6 क्रिस्टलों का बाष्पीकरण, गैस की प्रकृति

पर्याप्त निम्न ताप पर आयोडीन–क्रिस्टल में अणु अपने स्थानों पर वस्तुतः चुपचाप स्थित रहते हैं (चित्र 2.6)। परन्तु जैसे ही ताप बढ़ाया जाता है, अणु अधिकाधिक उत्तेजित होने लगते हैं और प्रत्येक अणु पड़ोसी अणुओं के कारण कम स्थान बचने से उसी में आगे

चित्र 2.10 घनीय तथा षड्भुजीय तन्त्रों के प्रतिनिधि क्रिस्टल-रूप।

पीछे उछल–कूद मचाते हैं और इनमें से प्रत्येक अणु अपने पड़ोसी से टकराकर अधिकाधिक तेजी से आघात करता है।

चित्र 2.11 चतुर्भुजीय, समचतुर्भुजीय, एक-नताक्ष तथा त्रि-नताक्ष क्रिस्टल तन्त्रों के प्रतिनिधि क्रिस्टल रूप।

क्रिस्टल के पृष्ठ पर स्थित कोई भी अणु अपने पार्श्ववर्ती अणुओं के द्वारा लगाये गये आकर्षण बल के कारण ही क्रिस्टल पर रुका रहता है। इस प्रकार के आकर्षण बल, जो पास-पास स्थित अणुओं के बीच क्रियाशील होते हैं, वानडर वाल्स आकर्षण बल (यह नाम इसलिये प्रयुक्त होता है क्योंकि हालैंड के भौतिकशास्त्री जे० डी० वानडर वाल्स (1837-1923) ने ही सर्वप्रथम गैसों तथा द्रवों की प्रकृति के सम्बन्ध में अन्तराणुक बलों का सम्यक् विवेचन प्रस्तुत किया था) कहलाते हैं।

ये आकर्षण बल बिल्कुल क्षीण होते हैं यहाँ तक कि अणु के परमाणुओं के मध्य स्थित बलों से भी क्षीण। अतः यदा-कदा कोई अणु इतना उत्तेजित हो सकता है कि अपने पड़ोसी से छिन्न होकर आसपास के स्थान में उड़ निकले। यदि क्रिस्टल किसी पात्र के भीतर होता है तो इस बाष्पीकरण प्रक्रम के द्वारा ऐसे अनेक मुक्त अणु पात्र के भीतरी स्थान में वर्तमान रहते हैं। इनमें से प्रत्येक अणु सरल रेखीय पथ में गतिमान होता है और कभी एक दूसरे से अथवा कभी पात्र की दीवालों से टकराकर वे गति की दिशा को बदल देते हैं। ये मुक्त अणु ही **आयोडीन बाष्प** या **आयोडीन गैस** होते हैं (चित्र 2.6)। गैस अणु बहुत कुछ क्रिस्टल के अणुओं के समान होते हैं—उनकी अन्तराणुक दूरी व्यावहारिक रूप से वही होती है। अणु के बीच की ये दूरियाँ क्रिस्टल की अपेक्षा गैस में अधिक दीर्घ होती हैं।

पहले द्रव में परिवर्तित हुये बिना क्रिस्टल के पृष्ठ पर अणुओं का सीधे गैस में बाष्पीकृत होना विस्मयजनक सा प्रतीत होगा किन्तु वास्तव में क्रिस्टलीय पदार्थ के मन्द बाष्पीकरण का प्रक्रम कोई असामान्य घटना नहीं। खुला छोड़ देने पर कपूर या नेप्थलीन (दोनों ही पतिंगा गोलियों के रूप में प्रयुक्त) के ठोस टुकड़े ठोस के पृष्ठ में से अणुओं के बाष्पीकरण के कारण धीरे-धीरे आकार में घटने लगते हैं।

हिम क्रिस्टलों के बाष्पीकरण के कारण गलनांक से निम्न ताप पर हिम बिना पिघले ही भूमि में अदृश्य हो जाती है। यदि हवा बहती है तो वह हिम क्रिस्टलों के बिल्कुल पास के जल वाष्प को ग्रहण कर और इस वाष्प को क्रिस्टलों पर संघनित न होने देकर बाष्पीकरण को त्वरित कर देती है।

गैस की प्रकृति

गैस में विशेष बात यह है कि इसके अणु एक साथ बँधे नहीं होते, किन्तु वे चारों ओर स्वतन्त्रापूर्वक एक आयतन में, जो अणुओं के स्वयं के आयतन की तुलना में वस्तुतः अधिक होता है, विचरण करते रहते हैं। जब कभी दो अणु एक दूसरे के निकट आते हैं तो अणुओं के मध्य आकर्षण बल क्रियाशील होते हैं किन्तु सामान्यतः ये बल अणुओं के काफी दूर होने के कारण नगण्य होते हैं।

अणुओं में गति की स्वतन्त्रता होने से गैस के नमूने का न तो कोई निश्चत रूप होता है, न आकार ही। पात्र के अनुसार गैस अपना रूप धारण कर लेती है।

साधारण दाब पर गैसें अत्यन्त तनु होती हैं—गैस के पूरे आयतन का एक हजारवाँ अंश अणुओं के कारण होता है और शेष रिक्त स्थान होता है। इस प्रकार एक ग्राम ठोस आयोडीन का आयतन लगभग 0·2 सेमी०^3 (इसका घनत्व* 4·93 ग्राम/सेमी०^3)

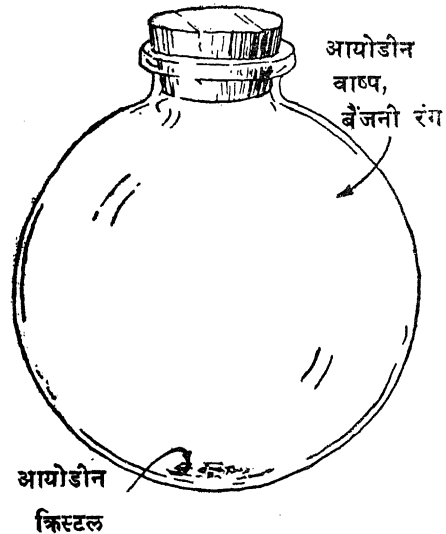
* अनुभाग 1.4 में घनत्व को किसी पदार्थ के इकाई आयतन का भार कहा गया है। मीटरी प्रणाली में यह ग्राम प्रति घन सेमी० होता है।

होता है जबकि 1 वायुमण्डल दाब तथा 184° से० ताप (इसके क्वथनांक) पर आयोडीन गैस का आयतन 148 सेमी०^3 है जो 700 गुना से भी अधिक है। गैस के समस्त अणुओं का आयतन सामान्य दाब पर गैस के आयतन की अपेक्षा बहुत कम होता है। किन्तु गैस अणु का व्यास अणुओं के बीच की दूरी की तुलना में बिल्कुल कम नहीं होता। कमरे के ताप तथा 1 वायुमण्डल दाब पर निकटतम पड़ोसियों से किसी अणु की मध्यम दूरी इसके आणविक व्यास से दस गुनी है जैसा कि चित्र 2·6 में इंगित किया गया है। *

क्रिस्टल का बाष्प दाब

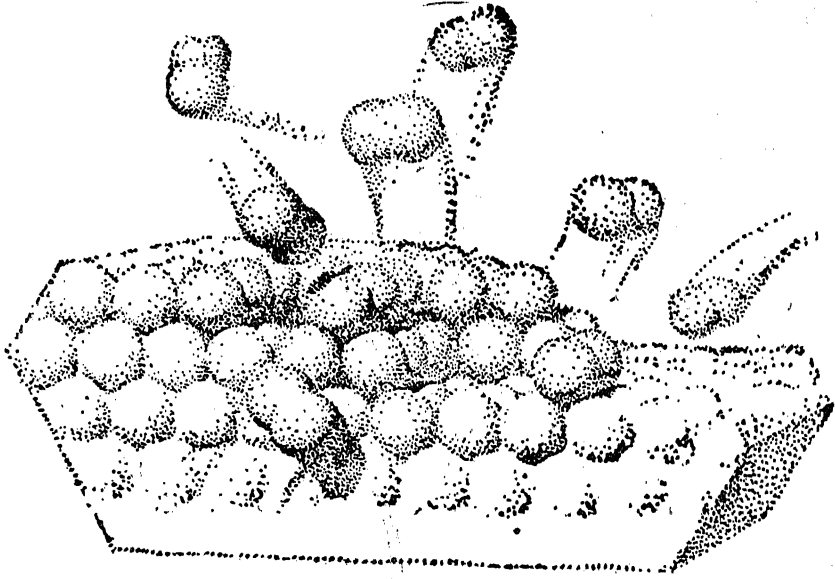
किसी निर्वातित पात्र में आयोडीन का क्रिस्टल उसके पृष्ठ पर से अणुओं के बाष्पीकरण के कारण धीरे-धीरे आयोडीन गैस में परिवर्तित हो जावेगा। संयोगवश इन मुक्त गैस अणुओं में से कोई एक अणु क्रिस्टल की पृष्ठ से पुनः टकरा सकता है और क्रिस्टल के दूसरे अणुओं से वान डर वाल्स आकर्षण के द्वारा रोका भी जा सकता है। यह गैस अणुओं का **संघनन** कहलाता है।

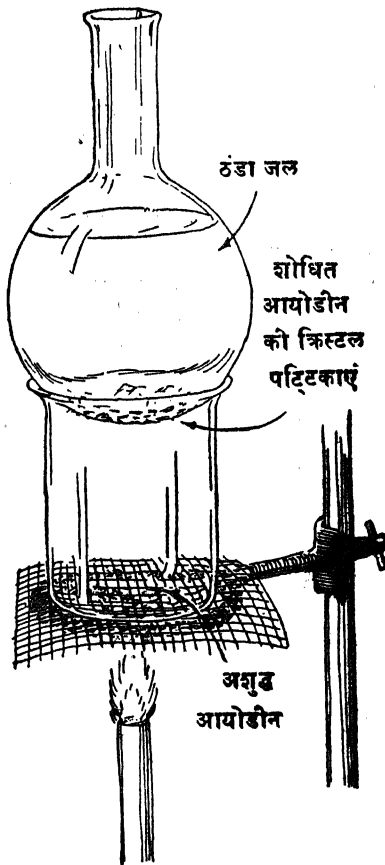
क्रिस्टल पृष्ठ से अणु जिस दर से बाष्पीकृत होते हैं वह पृष्ठ के क्षेत्रफल की समानुपाती है किन्तु आसपास की गैस के दाब से सर्वथा मुक्त होती है जबकि जिस दर से गैस अणु क्रिस्टल पृष्ठ से टकराते हैं वह पृष्ठ के क्षेत्रफल और गैस में अणुओं की सान्द्रता (प्रति इकाई आयतन में गैस अणुओं की संख्या) की समानुपाती होती है।

यदि एक पलिघ में आयोडीन के कुछ क्रिस्टल लिये जायँ और फिर उसकी ढाठ बन्द करके कमरे के ताप पर रक्खा रहने दिया जाय तो शीघ्र ही पलिघ के अन्दर

चित्र 2.12 आयोडीन क्रिस्टल का वाष्पन।

* आपको स्मरण होगा कि 1 इंच कोर वाले घन का व्यास 10 इंच कोर वाले घन के व्यास का दशमांश, उसका क्षेत्रफल शतांश तथा आयतन एक सहस्रांश होगा।

की गैस बैंगनी रंग की हो जायगी जिससे यह प्रदर्शित होता है कि आयोडीन की कुछ मात्रा बाष्पीकृत हुई है। कुछ समय के अनन्तर यह स्पष्ट हो जायेगा कि बाष्पीकरण प्रायः बन्द हो चुका है क्योंकि फिर गैस की रंग-तीव्रता में कोई वृद्धि नहीं होती किन्तु वह स्थायी रहती है (चित्र 2·12)। यह स्थायी दशा तब प्राप्त होती है जब गैस-अणुओं की सान्द्रता इतनी अधिक हो जाती है कि जिस दर से गैस-अणु क्रिस्टल पृष्ठ से टकराते और रुकते हैं वह अणुओं के क्रिस्टल पृष्ठ छोड़ने की दर के बिल्कुल बराबर हो। इससे संगत गैस दाब को क्रिस्टल **बाष्प दाब** कहते हैं।

इस प्रकार की स्थायी दशा **साम्यावस्था** (संतुलन) का एक उदाहरण है। यह जान लेना आवश्यक है कि साम्यावस्था ऐसी स्थिति नहीं प्रदर्शित करती जिसमें कुछ भी न होता हो वरन् ऐसी स्थिति प्रदर्शित करती है जिसमें विरोधी अभिक्रियायें समान दर से घटित होती रहती हैं जिससे कुल मिलाकर कोई परिवर्तन नहीं लक्षित होता। इसका संकेत चित्र 2·13 में किया गया है।

चित्र 2.13 आयोडीन क्रिस्टल से बाष्पित होते हुये अणुओं एवं क्रिस्टल के ऊपर निक्षेपित होने वाले गैस अणुओं के मध्य साम्यावस्था।

ताप में वृद्धि के साथ ही आयोडीन का बाष्प-दाब बढ़ता है। यदि आयोडीन के क्रिस्टलों को गलनांक से कुछ कम ताप पर गरम किया जाता है तो वे शीघता से बाष्पीकृत हो जाते हैं और यह बाष्प पात्र के शीतल भाग में पहुँचकर क्रिस्टलों के रूप में संघनित हो जाती है। क्रिस्टलों के बाष्पीकरण तथा बिना द्रव अवस्था को पार किये हुये गैस से सीधे क्रिटस्लों में पुनः संघनन के पूरे प्रक्रम को **ऊर्ध्वपातन** कहते हैं। किसी पदार्थ के शोधन के लिये ऊर्ध्वपातन एक उपयोगी विधि है। आयोडीन को जिस प्रकार ऊर्ध्वपातन द्वारा विशुद्ध किया जाता है, वह चित्र 2·14 में प्रदर्शित है।

चित्र 2.14 ऊर्ध्वपातन द्वारा आयोडीन का शोधन।

2-7 द्रव की प्रकृति

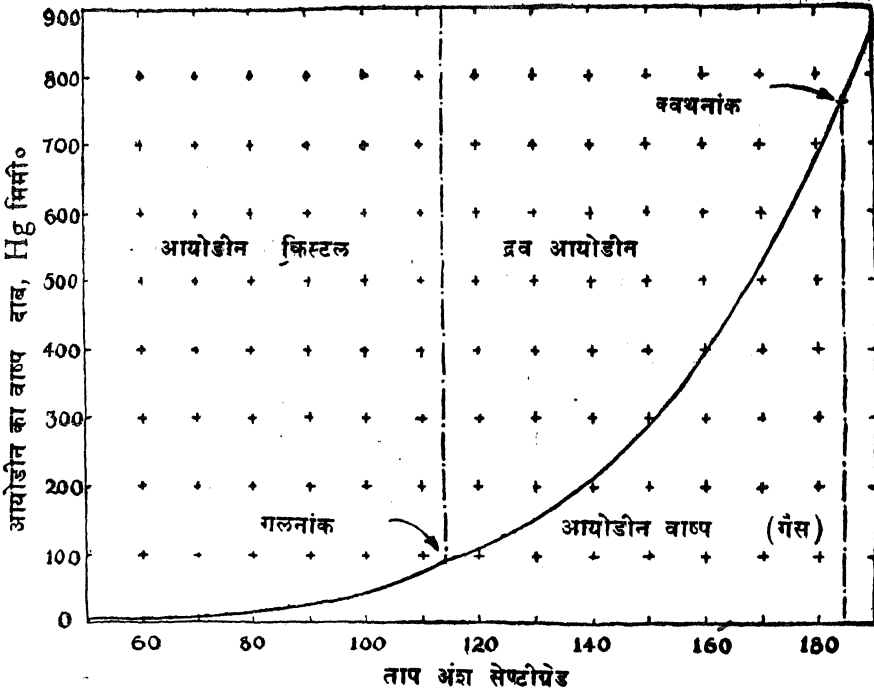
जब आयोडीन क्रिस्टलों को 114° से० तक गरम किया जाता है तो वे पिघल जाते हैं और द्रव आयोडीन बनाते हैं। जिस ताप पर क्रिस्टल तथा द्रव साम्यावस्था में होते हैं अर्थात् जिस ताप पर क्रिस्टलों में पिघलने या द्रव में जमने की प्रवृति नहीं रहती, वह क्रिस्टलों का **गलनांक** और द्रव का **हिमांक** कहलाता है। आयोडीन के लिये यह ताप 114° से० है।

द्रव आयोडीन मुख्यतः **तरलता** के कारण ही किसी ठोस (क्रिस्टल) से भिन्न होता है। यह गैस के समान है क्योंकि पात्र की आकृति के अनुसार ही अपने को समंजित कर लेता है। फिर भी ठोस के समान तथा गैस के विपरीत इसका एक निश्चित आयतन होता है; इसका 1 ग्राम 0·2 सेमी०^3 के लगभग स्थान घेरता है।

आणविक दृष्टिकोण से गलन प्रक्रम को निम्न प्रकार से वर्णित किया जा सकता है—ज्योंही किसी क्रिस्टल को गरम किया जाता है, उसके अणु अधिकाधिक उत्तेजित हो उठते हैं और वे तीव्रता से इधर-उधर विचरण करने लगते हैं किन्तु इस प्रकार की तापिक उत्तेजना से कोई भी अणु अपनी उस स्थिर स्थिति से सार्थक दूरी तक नहीं जा पाते जो क्रिस्टल में इसके पड़ोसी अणुओं की व्यवस्था के कारण हैं। अन्ततः गलनांक पर उत्तेजना इतनी अधिक

हो जाती है कि अणु एक दूसरे से फिसलने लगते हैं और एक दूसरे के सापेक्ष उनकी स्थिति में कुछ अन्तर आ जाता है। वे इतने पर भी पास-पास रहते हैं किन्तु वे कोई नियमित व्यवस्था स्थिर नहीं रख पाते। इसके बदले एक दिये हुये अणु के आस-पास के अणुओं का समूह लगातार परिवर्तित होता रहता है, कभी-कभी तो यह क्रिस्टल के सघन संकुलन के समान हो जाता है जिसमें प्रत्येक आयोडीन अणु में 12 निकट पड़ोसी होते हैं और कभी-कभी इससे बिल्कुल पृथक, जिसमें प्रत्येक अणु के केवल 10 या 9 या 8 ही निकट-पड़ोसी होते हैं जैसा कि चित्र 2.6 में दिखाया गया है। इस प्रकार से क्रिस्टल की ही भाँति द्रव में भी अणु वस्तुतः पास-पास पुंजीभूत होते हैं, किन्तु जहाँ एक क्रिस्टल परमाणवीय अथवा आणविक व्यवस्था के कारण पहचाना जाता है वहीं द्रव अपनी संरचना की यादृच्छिकता के कारण। संरचना की यादृच्छिकता के कारण द्रव का घनत्व संगत क्रिस्टल से कुछ कम हो जाता है अर्थात् द्रव के द्वारा घिरा हुआ आयतन क्रिस्टल से घिरे हुये आयतन से कुछ अधिक होता है।

द्रव के बाष्प दाब तथा क्वथनांक

क्रिस्टल की भाँति द्रव भी किसी ताप पर, जब किसी सान्द्रता में बाष्प अणु वर्तमान रहते हैं, अपने बाष्प के साथ साम्यावस्था में होता है। निश्चित ताप पर गैस अणुओं की इस सान्द्रता से संगत दाब को **द्रव का बाष्प दाब** कहा जाता है।

चित्र 2.15 आयोडीन क्रिस्टल के बाष्प दाब वक्र तथा तरल आयोडीन के बाष्प दाब वक्र को प्रदर्शित करने वाला रेखाचित्र। क्रिस्टल का गलनांक वह ताप है जहाँ क्रिस्टल तथा द्रव के बाष्प-दाब एक ही हैं और द्रव का क्वथनांक वह ताप है जहाँ पर (1 वायु० दाब) द्रव का बाष्प-दाब 1 वायु० के बराबर होता है।

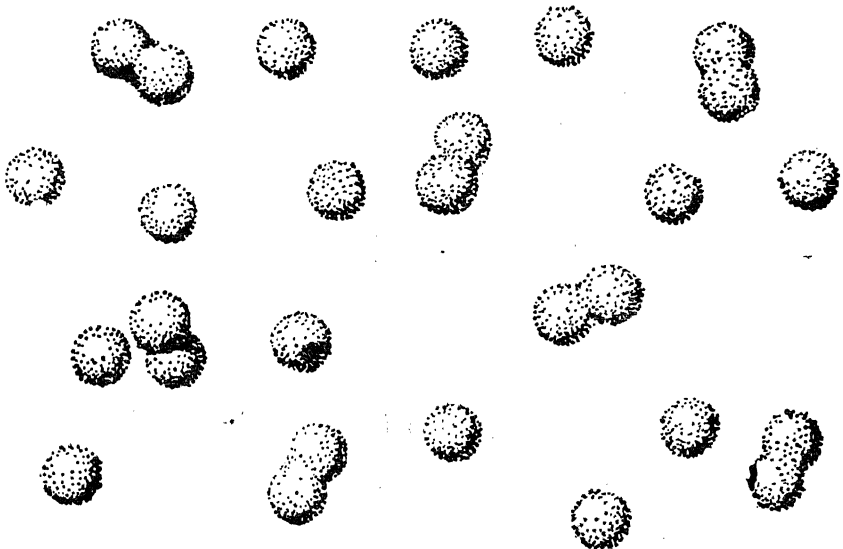
प्रत्येक दाब का बाष्प-दाब ताप में वृद्धि के साथ ही बढ़ता है। जिस ताप पर बाष्प-दाब एक प्रमाणित मान (प्रायः 1 वायुमण्डल) प्राप्त करता है वह द्रव का **क्वथनांक** कहलाता है। इस ताप पर द्रव के अन्दर वाष्प के बुलबुले उत्पन्न हो सकते हैं और वे सतह की ओर उठ सकते हैं।

द्रव आयोडीन का बाष्प दाब 184° से० पर 1 वायुमण्डल हो जाता है अतः आयोडीन का क्वथनांक 184° से० है।

गरम करने पर दूसरी वस्तुओं में भी इसी प्रकार के परिवर्तन होते हैं। जब 1083° से० पर ताम्र पिघलता है तो द्रव-ताम्र बनता है जिसमें ताम्र परमाणुओं की व्यवस्था में उसी प्रकार की यादृच्छिकता देखी जाती हैं जैसी कि द्रव आयोडीन के अणुओं में। 1 वायु-मण्डल दाब पर ताम्र 2310° से० पर क्वथन करता है और ताम्र गैस बनती है; ये गैस-अणु एकाकी ताम्र परमाणु होते हैं।

ध्यान रहे कि उन कणों को, जो गैस में इधर-उधर विचरण करते हैं, अणु कहने का प्रचलन है चाहे इनमें से प्रत्येक एकाकी अणु ही क्यों न हो, जैसे कि ताम्र में।

ताप पर बाष्प दाब की निर्भरता

प्रयोग द्वारा यह ज्ञात किया गया है कि क्रिस्टलों तथा द्रवों का बाष्प दाब ताप में वृद्धि के साथ-साथ वृद्धि करता है। आयोडीन क्रिस्टल तथा द्रव आयोडीन के बाष्प-दाब के वक्र चित्र 2.15 में प्रदर्शित हैं।

चित्र 2.16 वर्द्धित ताप पर आयोडीन वाष्प। इस बाष्प में आयोडीन के द्विपरमाणुक अणु (I_2) तथा एक परमाणुक अणु दोनों ही रहते हैं।

2-8 ताप का अर्थ

पिछले विवेचन में यह कल्पना की गई है कि निम्न ताप की अपेक्षा निश्चित ताप पर अणु अधिक तीव्रता एवं प्रखरता से गतिमान होते हैं। यह कल्पना ठीक है—क्योंकि किसी प्रणाली का ताप उस प्रणाली के समस्त परमाणुओं तथा अणुओं की गति की शक्ति का परिमाप होता है।

ताप में वृद्धि करने से सभी प्रकार की आणविक गति की उग्रता में वृद्धि होती है। इससे गैस अणु अधिक तीव्रता के साथ घूमते हैं और अणु के परमाणु एक दूसरे की अपेक्षा अधिक तीव्रता से दोलन करते हैं। द्रवों तथा ठोसों में परमाणु तथा अणु अधिक प्रखर कम्पनजन्य गतियाँ करते हैं। उच्च ताप पर ऐसी प्रखर गति के कारण रासायनिक क्रिया होती है, विशेषतः पदार्थों का तो अपघटन हो जाता है। इस प्रकार जब आयोडीन गैस को 1 वायुमण्डल दाब पर लगभग 1200° से० तक गरम किया जाता है तो प्रायः आधे अणु पृथक आयोडीन परमाणुओं में अपघटित (विदीर्ण) हो जाते हैं (चित्र 2.16)।

यदि आप यह याद रखें कि परम ताप परमाणुओं तथा अणुओं की गति के सामर्थ्य का परिमाप होता है तो आपको रसायन की कई एक क्रियाओं की अच्छी जानकारी प्राप्त हो सकेगी।

इस अध्याय में प्रयुक्त धारणाएँ तथा पारिभाषिक शब्द

परीक्षा के उपरान्त परिकल्पनायें सिद्धान्त या नियम बन जाती हैं। समस्त रासायनिक सिद्धान्तों में अत्यन्त महत्वपूर्ण सिद्धान्त है–परमाणु सिद्धान्त।

परमाणु—विभिन्न तत्वों के संगत विभिन्न प्रकार के सूक्ष्म कण। द्रव्यमान संरक्षण का नियम। स्थिर अनुपात का नियम। सरल गुणित अनुपात का नियम। परमाणुओं तथा अणुओं के अध्ययन की आधुनिक विधियाँ।

क्रिस्टलीय ताम्र। क्रिस्टलों में परमाणु व्यवस्था की नियमितता। अणु, आणविक क्रिस्टल। आयोडीन का उदाहरण। क्रिस्टल षट-प्रणालियाँ।

क्रिस्टलों का बाष्पीकरण। क्रिस्टलों का बाष्प दाब, ऊर्ध्वपातन।

वानडर वाल्स के अन्तःपरमाणवीय बल।

क्रिस्टल, द्रव तथा गैस की प्रकृति में अन्तर।

द्रव के बाष्प दाब, हिमांक तथा क्वथनांक।

परमाणवीय गति के सन्दर्भ में ताप का अर्थ।

अभ्यास

2.3 अपने शब्दों में परमाणु, अणु, क्रिस्टल, द्रव तथा गैस की परिभाषा बताइये?

2.4 कार्बन डाइ ऑक्साइड (शुष्क बर्फ) में CO_2 अणु होते हैं। ये रेखीय (सरल) अणु हैं जिनके मध्य कार्बन परमाणु हैं। आप कार्बन डाइ ऑक्साइड गैस, द्रव तथा उसके क्रिस्टल को प्रदर्शित करने वाले अपने विचारों को तीन चित्रों के द्वारा अंकित कीजिए?

2.5 क्रिस्टल के बाष्प दाब तथा द्रव के बाष्प दाब की भी परिभाषा दीजिये। क्या आप ऐसा तर्क दे सकते हैं जिससे यह प्रदर्शित हो कि गलनांक पर किसी द्रव के ये दोनों बाष्प दाब समान होने चाहिये ?

2.6 कार्बन डाइ ऑक्साइड का वाष्प दाब इसके गलनांक,—56.5° से०, पर 5 वायु० है। आप इस तथ्य की किस प्रकार व्याख्या करेंगे कि जब आइसक्रीम को बाँधने (पैक करने) के लिये ठोस कार्बन डाइ ऑक्साइड प्रयुक्त होता है तो वह पिघल कर द्रव कार्बन डाइ ऑक्साइड नहीं बनाता ? यदि आप थोड़ा द्रव कार्बन डाइ-ऑक्साइड बनाना चाहें तो आपको क्या करना होगा ?

2.7 एक ऐसे ठोस पदार्थ का उदाहरण दीजिये जो क्रिस्टलीय हो और एक ऐसा जो क्रिस्टलीय न हो ?

2.8 निम्न कथनों को परिकल्पनाओं, सिद्धान्तों, नियमों या तथ्यों के अन्तर्गत वर्गीकृत कीजिये—

(क) चन्द्रमा चूना-पत्थर से बना है।

(ख) कुछ अपवादों के अतिरिक्त सभी पदार्थ पिघलने पर आयतन में वृद्धि करते हैं।

(ग) पृथ्वी का आन्तरिक भाग हाइड्रोजन के ऐसे धात्विक रूप से बना हुआ है जो अभी तक प्रयोगशाला में निर्मित नहीं हो सका।

(घ) हाइड्रोजन, ऑक्सिजन, नाइट्रोजन तथा निऑन, ये सभी साधारण दशाओं में गैसें हैं।

(ङ) सभी क्रिस्टल परमाणुओं से बने हैं जो नियमित ढंग से व्यवस्थित हैं।

2.9 चन्द्र प्रकाश तथा सूर्य प्रकाश के स्पेक्ट्रमलेखी अध्ययन से यह देखा गया है कि चन्द्रमा की परावर्तकता (विभिन्न रंगों के प्रकाश को परावर्तन करने की क्षमता) वही नहीं है जो चूना-पत्थर की है। क्या इस एकमात्र दृश्य तथ्य से इस परिकल्पना का वहिष्कार हो जाता है कि चन्द्रमा चूना-पत्थर से बना है ? क्या आप इसे परिकल्पना न कहकर "सिद्धान्त" नाम देना पसन्द करेंगे; यदि यह ज्ञात हो जाय कि चन्द्रमा की परावर्तकता वही थी जो चूना-पत्थर की थी ?

2.10 इस अध्याय में यह कहा गया है कि ताम्र परमाणुओं का व्यास 2.55Å है। यह बताइये कि—

(क) एक इंच में कितने आंगस्ट्रॉम होंगे ?

(ख) पास-पास स्थित होने पर कितने ताम्र परमाणुओं से 1 इंच लम्बी रेखा बन सकेगी ?

(ग) समान आकार वाले कितने परमाणु एक सरल वर्ग में 1 वर्ग इंच पृष्ठ को घेरेंगे ?

(घ) समान आकार वाले कितन परमाणु एक सरल घन में 1 घन इंच स्थान घेरेंगे ?

2.11 एक घन इंच जल में लगभग 0.9×10^{24} जल के अणु हैं। यदि एक घन इंच जल को समुद्र में डालकर उसे भलीभाँति आलोड़ित किया जाय और तब 1 घन इंच समुद्री जल निकाल लिया जाय तो इसमें प्रारम्भिक एक घन इंच जल के परमाणुओं में से कितने प्राप्त होंगे ? यह कल्पना करें कि पृथ्वी के समस्त पृष्ठ पर समुद्र की मध्यम गहराई 1 मील है।

2.12 यदि एक गिलास जल (मान लें कि 10 घन इंच) में अणुओं के व्यास दस लाख गुने बढ़ जायँ, जिससे प्रत्येक अणु का आकार बालू के छोटे कण के समान हो जाय, तो यह बताइये इन वर्द्धित अणुओं से पृथ्वी की सतह समान रूप से कितनी गहराई तक ढक जायगी ?

2.13 एक ही आकार के संगमरमर, इस्पात के गोले या अन्य गोलों को निकट-संकुलित-स्तर में इस प्रकार व्यवस्थित कीजिये कि प्रत्येक गोला अन्य छह गोलों के सम्पर्क में रहे। इसी प्रकार का एक स्तर प्रथम स्तर के ऊपर लगाइए जिससे दूसरे स्तर का प्रत्येक गोला नीचे के स्तर के तीन गोलों के बीच बनी संधि में भर जाय। यह ध्यान रहे कि तब प्रथम स्तर के ऊपर तीसरा स्तर चढ़ जाता है या किसी अन्य दशा में जिस स्थिति में ताम्र क्रिस्टल की संरचना प्राप्त होती है।

2.14 आयोडीन के क्रिस्टल, द्रव आयोडीन, निम्न ताप पर गैसीय आयोडीन तथा उच्च ताप पर गैसीय आयोडीन की संरचनाओं का गुणात्मक वर्णन कीजिये।

2.15 किसी द्रव के क्वथनांक पर दाब में वृद्धि होने से क्या प्रभाव पड़ेगा ? $\frac{1}{2}$ वायु० दाब पर द्रव आयोडीन का क्वथनांक निकालिये (देखिये चित्र 2.15)।

2.16 205° से० पर कपूर का ऊर्ध्वपातन होता है। फारेनहाइट में यही ताप कितना होगा ? क्या आप कपूर के वृक्ष की पत्तियों तथा काष्ठ से कपूर निकालने की विधि बता सकते हैं ?

संदर्भ ग्रंथ

यहाँ पर दी गई परमाणु रचना से भी अधिक विस्तृत विवेचना के लिये एल० पॉलिंग कृत General Chemistry (द्वितीय संस्करण, डब्लू० एच० फ्रीमैन एण्ड कम्पनी, सैन फ्रांसिस्को, 1953) का द्वितीय अध्याय देखें।

एक्स किरणों तथा क्रिस्टल संरचना के निश्चयन की एक्स किरण विवर्तन-विधि का साधारण विवेचन General Chemistry के अध्याय 3 में दिया गया है। अधिक विस्तृत विवेचना के लिये देखिये—डब्लू० एच० ब्रैग तथा डब्लू० एल० ब्रैग कृत X-Rays and Crystal Structure (हार्कोर्ट ब्रेस एण्ड कम्पनी, न्यूयार्क 1924) अथवा इंसाइक्लोपीडिया ब्रिटैनिका (14वां संस्करण) में प्रकाशित X-rays and Crystal Structure शीर्षक लेख।

इलेक्ट्रान विवर्तन द्वारा गैस अणुओं की रचना के निश्चयन का सामान्य विवरण आर० स्पर तथा एल० पॉलिंग द्वारा लिखित लेख **जर्नल आफ़ केमिकल एजूकेशन,** 1941, 18, 458 में देखें।

३

इलेक्ट्रान तथा परमाणुओं के नाभिक

पिछले अध्याय में हमने परमाणु सिद्धान्त का वर्णन किया और यह देखा कि पदार्थों के कुछ गुणधर्म इस सिद्धान्त के द्वारा निरूपित हो सकते हैं। ताम्र तथा आयोडीन, जिनको विवेचना के समय मुख्य उदाहरणों के रूप में प्रयुक्त किया गया है, ऐसे दो पदार्थ हैं जिनके गुणधर्म पृथक्-पृथक् हैं क्योंकि उनके परमाणु भिन्न-भिन्न हैं।

उन्नीसवीं शती के रसायनज्ञ यह प्रश्न करते तो थे कि ताम्र तथा आयोडीन जैसे विभिन्न तत्वों के परमाणुओं के अन्तर को समझ पाना सम्भव हो सकता है या नहीं किन्तु वे इस प्रश्न का उत्तर नहीं दे पाए। फिर भी लगभग 50 वर्ष पूर्व यह खोज की गई कि परमाणु स्वयं सूक्ष्मतर कणों से निर्मित है। परमाणुओं के घटकों की खोज तथा परमाणुओं की संरचना की शोध अर्थात् वे विधियाँ जिनसे विभिन्न प्रकार के परमाणु छोटे छोटे कणों से बने हैं—विज्ञान के इतिहास में एक अत्यन्त रोचक कहानी के रूप में है। साथ ही, पिछले कुछ वर्षों में परमाणु संरचना सम्बन्धी ज्ञान के द्वारा रसायन के तथ्यों को एक आकर्षक ढंग से वर्गीकृत किया जा सका है जिससे इस विषय के समझने और स्मरण रखने में सरलता हुई है।

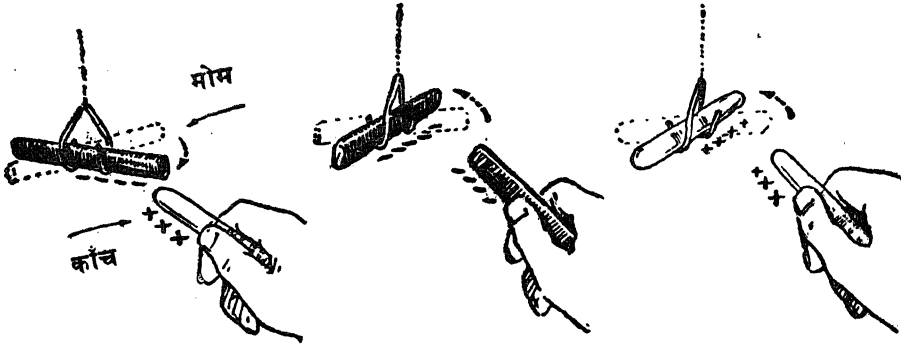
वे कण जो परमाणु की रचना करते हैं **इलेक्ट्रान** तथा **परमाणविक नाभिक** हैं। इलेक्ट्रानों तथा परमाणविक नाभिकों में विद्युत् आवेश होता है और यही आवेश अधिकांशतः कणों के गुणधर्मों तथा परमाणुओं की संरचना के लिये उत्तरदायी है। फलतः इस अध्याय को हम विद्युत् की प्रकृति से प्रारम्भ करेंगे।

3–1 विद्युत् की प्रकृति

प्राचीन ग्रीसवासियों को यह ज्ञात था कि जब कहरुवा (ऐम्बर) के टुकड़े को ऊन या समूर से रगड़ा जाता है तो इसमें हल्की वस्तुओं को, जैसे कि पंखों अथवा तिनके के टुकड़ों को, आकर्षित करने की शक्ति आ जाती है। इस घटना का अध्ययन महारानी एलिज़ाबेथ प्रथम के डाक्टर विलियम गिलबर्ट (1540–1603) ने किया। उसी ने ग्रीक शब्द Elektron (इलेक्ट्रान) जिसका अर्थ तृणमणि है, के आधार पर Electric (इलेक्ट्रिक) विशेषण शब्द का आविष्कार 'आकर्षण शक्ति' के वर्णन करने के लिये किया। गिलबर्ट, बेंजमिन फ्रैंकलिन तथा अनेक अन्य वैज्ञानिकों ने विद्युत् क्रिया पर शोध किया और उन्नीसवीं शती में विद्युत् की प्रकृति तथा चुम्बकत्व की प्रकृति (विद्युत् से इसका घनिष्ट सम्बन्ध है) पर अनेक खोजें कीं।

यह ज्ञात किया गया कि जब लाख के एक दंड को जो कहरुवा की ही भाँति आचरण करता है, रेशमी कपड़े से रगड़ा जाता है और फिर लाख के दंड तथा काँच के दंड को एक दूसरे के पास लाया जाता है तो दोनों के बीच एक विद्युत् स्फुलिंग निकलती है। यही नहीं, यह भी ज्ञात हुआ कि इन दोनों के बीच एक आकर्षण बल क्रियाशील होता है। यदि ऊनी

कपड़े से रगड़े हुये लाख दंड को जो विद्युत-आवेशित है एक डोरे से बाँधकर लटका दिया जाय, (जैसा कि चित्र 3.1 में दिखाया गया है) और फिर इसके एक सिरे के पास आवेशित काँच के दंड को लाया जाय तो यह सिरा काँच के दंड की ओर घूम जायगा। किन्तु विद्युत्धारी लाख का दंड एक समान लाख के दंड से प्रतिकर्षित होगा और एक विद्युत्धारी काँच दंड भी समान् काँच दंड को प्रतिकर्षित करेगा, (चित्र 3.1)।

इस प्रकार की क्रिया के प्रयोगात्मक अध्ययन से ये विचार विकसित हुए कि विद्युत् दो प्रकार की है। एक रालमय (रेजिनीय) विद्युत्, जो लाख दंड द्वारा ग्रहण की जाती है और दूसरी काचीय विद्युत् जो काँच दंड द्वारा ग्रहण की जाती है। विद्युत् के ये दो प्रकार एक दूसरे को आकर्षित करते हैं जबकि इनमें से प्रत्येक अपने आपको प्रतिक्रष्ट करता है। यह मानते हुए कि एक वस्तु से दूसरी वस्तु में एक ही प्रकार की विद्युत् प्रवाहित हो सकती है, फ्रैंकलिन ने विद्युत के इस स्वरूप को सरल बनाया। उसने कल्पना की कि जब काँच दंड रेशमी कपड़े

चित्र 3.1 विद्युत के असमान आवेशों के आकर्षण एवं समान आवेशों के प्रतिकर्षण को प्रदर्शित करने वाले प्रयोग।

से रगड़ा जाता है तो विद्युत्-'तरल' कपड़े से काँच में स्थानान्तरित हो जाता है। उसने काँच दंड को धनावेशित बताया जिसका अर्थ यह हुआ कि दंड में विद्युत्-तरल की अधिकता थी। उसने कपड़े में विद्युत्-तरल का अभाव बताते हुए उसे ऋणावेशित कहा। उसने यह भी संकेत किया कि यह उसे ज्ञात नहीं कि विद्युत्-तरल रेशमी कपड़े से काँच में या काँच से रेशमी कपड़े में स्थानान्तरित होता है फलतः काचीय विद्युत् को धनात्मक (विद्युत्-तरल की अधिकता होने पर) कहने का निश्चय स्वेच्छ है। अब हमें यह ज्ञात है कि जब रेशमी कपड़े से काँच-दण्ड को रगड़ा जाता है तो काँच-दंड से ऋण आवेशति कण, जिन्हें इलेक्ट्रान कहते हैं, रेशमी कपड़े में स्थानान्तरित होते हैं। अतः फ्रैंकलिन ने अपनी कल्पना से त्रुटिपूर्ण निर्णय प्राप्त किया था।

विद्युत् आवेश की इकाइयाँ

मीटरी पद्धति में विद्युत् आवेश की इकाई **स्टाटकूलम** है (इसकी परिभाषा भौतिकी की पाठ्य-पुस्तकों में दी हुई है)। प्रयोगात्मक कार्यों में विद्युत् आवेश की वृहत्तर इकाई की आवश्यकता पड़ती है। जिस वृहत्तर इकाई को स्वीकार किया गया है वह 3×10^9 स्टाटकूलम के तुल्य है।

$$1 \text{ कूलम} = 3 \times 10^9 \text{ स्टाट कूलम}$$

3-2 इलेक्ट्रान की खोज

एक अंग्रेज वैज्ञानिक जी० जान्स्टन स्टोनी ने परिकल्पना के रूप में यह प्रस्तावित किया कि पदार्थों में विद्युत् कण होते हैं। स्टैनली को पता था कि पदार्थों का अपघटन विद्युत् धारा द्वारा हो सकता है; उदाहरणार्थ इस प्रकार से जल को हाइड्रोजन तथा आक्सिजन में अपघटित किया जा सकता है। उसे यह भी पता था कि माइकेल फैरडे ने यह ज्ञात कर लिया था कि यौगिक में से किसी तत्व को मुक्त करने के लिये विद्युत् की एक निश्चित मात्रा की आवश्यकता होती है। फैरडे के द्वारा किये गये प्रयोगों का वर्णन इस पुस्तक के 10 वें अध्याय में किया जावेगा। इन तथ्यों पर विचार करने के पश्चात् सन् 1874 ई० में स्टोनी ने यह घोषित किया कि इनसे यही सूचित होता है कि विद्युत् विविक्त इकाइयों के रूप में विद्यमान रहती है और ये इकाइयाँ परमाणुओं से सम्बन्धित होती हैं। प्रयोग द्वारा इलेक्ट्रान की खोज 1897 ई० में इंगलैंड के कैम्ब्रिज विश्वविद्यालय में सर जे० जे० टामसन (1856–1940) ने की।*

इलेक्ट्रान के गुणधर्म

इलेक्ट्रान एक कण है जिसमें -4.802×10^{-10} स्टाटकूलम या -1.601×10^{-19} कूलम की मात्रा में धनविद्युत् आवेश होता है।

इलेक्ट्रान का भार 9.107×10^{-28} ग्राम है, जो हाइड्रोजन परमाणु के भार का 1/1837 है। इलेक्ट्रान अत्यन्त सूक्ष्म होता है। इलेक्ट्रान की त्रिज्या सरलता से निश्चित की जा सकती है किन्तु यह लगभग 1×10^{-12} सेमी० के बराबर ज्ञात है। चूँकि परमाणुओं की त्रिज्याएँ प्रायः 1×10^{-8} सेमी० होती हैं अतः इलेक्ट्रान किसी एक परमाणु से लगभग 1/10,000 बड़ा होता है।

3-3 धातु में विद्युत् प्रवाह

इलेक्ट्रान के अस्तित्व का ज्ञान होने से विद्युत् के कुछ गुणधर्मों का विवेचन सरल रूप में प्रस्तुत किया जा सकता है।

किसी धातु या इसी तरह के किसी विद्युत्चालक में इलेक्ट्रानों को गति करने की पूर्ण स्वतन्त्रता रहती है अतः जब विद्युत् विभव में अन्तर उत्पन्न किया जाता है तो वे धातु के परमाणुओं के बीच मेंसे होकर आगे की ओर गति करने लगते हैं। ताम्र के तार में से होकर दिष्ट धारा का प्रवाहित होना तार की दिशा में **इलेक्ट्रानों का प्रवाह** ही है।

इस प्रसंग में तार में से होकर विद्युत् प्रवाह तथा नली में से होकर जल के प्रवाह में जो साम्य है उस पर ध्यान दें। जल की **मात्रा** लिटर या घनफुट में मापी जाती है जबकि विद्युत् की मात्रा या तो **कूलमों** या **स्टाट कूलमों** में। जल के **प्रवाह की दर** या **धारा** जल की वह मात्रा है जो नली के किसी बिन्दु से होकर इकाई समय में बहती है और यह मात्रा लिटर प्रति सेकंड या घनफुट प्रति सेकंड में मापी जाती है। विद्युत् धारा को **एम्पिअरों** (कूलम प्रति सेकंड) में मापा जाता है। नली में जल प्रवाह की दर नली के दो सिरों पर दाबों में अन्तर पर निर्भर करती है और उसकी इकाइयाँ वायुमण्डल या पौंड प्रति वर्ग इंच है। किसी तार में विद्युत् धारा इसके सिरों के मध्य **विद्युत् विभव के अन्तर** या **वोल्टता**

* इन प्रयोगों से इलेक्ट्रान की खोज हुई जो अनुभाग 3.7 में वर्णित हैं।

न्यूनता पर निर्भर करती है और **वोल्टों** में मापी जाती है। विद्युत् मात्रा की इकाई (कूलम) तथा विद्युत् विभव की इकाई (वोल्ट) की परिभाषाएँ अन्तर्राष्ट्रीय समझौते के आधार पर निर्मित की गई हैं।

विद्युत्‌जनित्र मूल रूप में एक इलेक्ट्रान पम्प है जो इलेक्ट्रानों को एक तार से दूसरे तार में पम्प करता है। दिष्ट धारा का जनित्र इलेक्ट्रानों को एक ही दिशा में पम्प करता है और प्रत्यावर्ती धारा का जनित्र उन्हें नियमित रूप से उल्टी दिशा में पम्प करता है। इस प्रकार इलेक्ट्रान दाब पहले एक दिशा में उत्पन्न होता है, फिर दूसरी दिशा में। एक 60 चक्री जनित्र में 1 सेकंड में पम्प करने की दिशा में 120 परिवर्तन होते हैं।

अभ्यास

3.1 एक साधारण विद्युत् बल्ब को इस प्रकार चालू किया गया कि तन्तु में से होकर 1 ऐम्पिअर धारा (एक कूलम प्रति सेकंड) बहती है। बताइये कि तन्तु में से होकर प्रति सेकंड कितने इलेक्ट्रान प्रवाहित होंगे ? (याद रहे कि इलेक्ट्रान का आवेश $^{-}1.60 \times 10^{-19}$ कूलम है)।

3.2 यदि गाल्फ की गेंद का आवर्धन 250,000,000 गुना हो जिससे वह पृथ्वी के समान बड़ी दिखाई पड़े तो उसके प्रत्येक परमाणु (3 या 4$\mathring{A}$ व्यास में) का व्यास 3 या 4 इंच हो जावेगा। बताइये कि इलेक्ट्रान मटर, या छर्रे या बालू के छोटे कण या धूल के कण इनमें से किस के समान दिखाई पड़ेंगे ?

3-4 परमाणुओं के नाभिक

सन् 1911 में ब्रिटिश भौतिकशास्त्री अर्नेस्ट रथरफोर्ड ने कुछ प्रयोग * किए जिनसे यह प्रदर्शित हुआ कि परमाणु में एक या दो इलेक्ट्रानों के अतिरिक्त एक अन्य कण भी विद्यमान रहता है जिसे परमाण का **नाभिक** कहते हैं। प्रत्येक नाभिक में धन विद्युत आवेश होता है। यह अत्यन्त सूक्ष्म होता है; आकार में इलेक्ट्रान ही के बराबर (व्यास लगभग 10^{-12} सेमी०) किन्तु अत्यन्त भारी होता है। हल्का से हल्का नाभिक इलेक्ट्रान से 1836 गुना भारी होता है।

नाभिक कई प्रकार के होते हैं, एक तत्व के परमाणुओं के नाभिक अन्य तत्वों के नाभिकों से सर्वथा भिन्न होते हैं। हाइड्रोजन परमाणु के नाभिक में वही विद्युत् आवेश होता है जो इलेक्ट्रान में है किन्तु इसका चिन्ह विपरीत होता है अर्थात् ऋणात्मक न होकर धनात्मक। अन्य परमाणुओं के नाभिकों में धनात्मक आवेश होते हैं जो इस मूलभूत आवेश के गुणज हैं।

3-5 प्रोटान तथा न्यूट्रान

प्रोटान सरलतम परमाणविक नाभिक है। यह समस्त परमाणुओं में से हल्के हाइड्रोजन परमाणु का नाभिक है।

प्रोटान में 4.802×10^{-10} स्टाटकूलम या 1.601×10^{-19} कूलम विद्युत् आवेश होता है। यह आवेश इलेक्ट्रान के आवेश के समतुल्य है। यह धनात्मक है जब कि इलेक्ट्रान का आवेश ऋणात्मक।

* ये प्रयोग इस अध्याय के बाद वाले अनुभागों में वर्णित हैं।

प्रोटान का द्रव्यमान (भार) 1.672×10^{-24} ग्रा० है। यह इलेक्ट्रान के द्रव्यमान का 1836 गुना है।

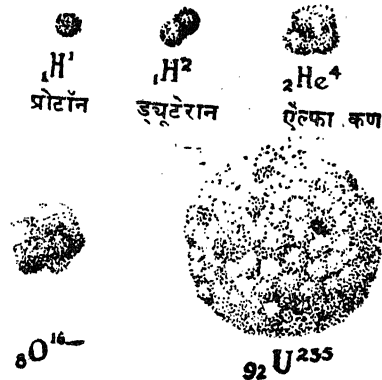
न्यूट्रॉन की खोज अंग्रेज भौतिकशास्त्री जेम्स चैडविक ने सन् 1932 में की। न्यूट्रान का द्रव्यमान 1.675×10^{-24} ग्रा० है जो इलेक्ट्रान के द्रव्यमान से 1839 गुना है।

रसायनज्ञ बहुधा **परमाणविक द्रव्यमान इकाई** का ही प्रयोग करते हैं। यह इकाई प्रोटान के द्रव्यमान के सन्निकट होती है। प्रोटान तथा न्यूट्रान दोनों ही के द्रव्यमान एक परमाणविक द्रव्यमान इकाई के सन्निकट हैं।

3-6 परमाणविक नाभिकों की संरचना

परमाणविक नाभिकों के कई सौ विविध प्रकार ज्ञात हैं। चारों ओर चक्कर लगाने वाले इलेक्ट्रानों सहित ये नाभिक विभिन्न रासायनिक तत्वों के परमाणुओं की सृष्टि करते हैं। वर्तमान समय में संसार भर के भौतिकशास्त्री परमाणविक नाभिकों की संरचना पर कार्य कर रहे हैं। यद्यपि उन्होंने नाभिकों के गुणधर्मों के सम्बन्ध में तथा उन विधियों के बारे में जिनसे अन्य कणों से इनकी सृष्टि की जा सकती है या ये जिन दूसरे कणों में रूपान्तरित किये जा सकते हैं, बहुत कुछ सीख लिया है किन्तु इस समस्या का अब तक समाधान नहीं हो पाया। रसायन की इस शाखा को, जिसे हम **नाभिकीय रसायन** कहते हैं इस पुस्तक के 32 वें अध्याय में वर्णित है।

यद्यपि नाभिकों की सविस्तार संरचनाएँ ज्ञात नहीं हैं किन्तु भौतिशास्त्रियों ने इस विचार को स्वीकार किया है कि उन सबको प्रोटानों तथा न्यूट्रानों से निर्मित माना जा सकता है।

उदाहरण के रूप में हम पहले **ड्यूटेरान** को ही लेते हैं। यह भारी **हाइड्रोजन परमाणु** अथवा **ड्यूटेरियम परमाणु** का नाभिक है। ड्यूटेरान का विद्युत् आवेश प्रोटान ही के बराबर है किन्तु इसका द्रव्यमान प्रोटान से दो गुना है। ऐसा विचार किया जाता है कि ड्यूटेरान एक प्रोटान तथा एक न्यूट्रान से बना है, जैसा कि चित्र 3.2 में दिखाया गया है।

चित्र 3.2 कतिपय परमाणविक नाभिकों की काल्पनिक संरचनाएँ। यद्यपि यह नहीं ज्ञात है कि प्राथमिक कणों से इन नाभिकों का निर्माण किस प्रकार से होता है किन्तु यह ज्ञात है कि इन नाभिकों का व्यास लगभग 10^{-12} सेमी० होता है अर्थात् परमाणुओं की भी तुलना में ये अत्यन्त छोटे होते हैं।

हीलियम परमाणु के नाभिक में, जिसे **ऐल्फाकण** भी कहते हैं प्रोटान से दुगुना विद्युत् आवेश होता है और इसका द्रव्यमान प्रोटान के द्रव्यमान से 4 गुना होता है। ऐसा सोचा जाता है कि एक ऐल्फाकण दो प्रोटानों तथा दो न्यूट्रानों से बना हुआ है।

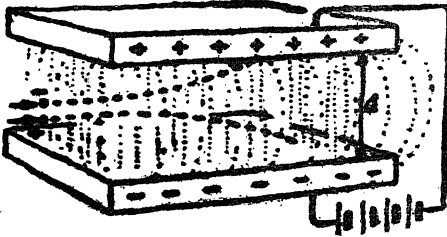
चित्र 3.2 में एक रेखाचित्र के द्वारा आक्सिजन परमाणु के नाभिक को अंकित किया गया है जिसमें आठ प्रोटान तथा आठ न्यूट्रान हैं। इस नाभिक का विद्युत् आवेश प्रोटान के विद्युत् आवेश का अठगुना है। इस प्रकार यह विद्युत् आवेश आठ इलेक्ट्रानों के ऋणावेशों से उदासीन हो जावेगा। इस आक्सिजन नाभिक का द्रव्यमान लगभग 16 भार इकाई है।

चित्र में यूरेनियम परमाणु के नाभिक का भी एक काल्पनिक अंकन प्रस्तुत किया गया है। इस नाभिक में 92 प्रोटान तथा 143 न्यूट्रान होते हैं। इस नाभिक का विद्युत् आवेश प्रोटान के आवेश का 92 गुना है फलतः यह 92 इलेक्ट्रानों के ऋणात्मक आवेशों से उदासीन हो सकेगा। इस नाभिक का द्रव्यमान प्रोटान के द्रव्यमान से प्रायः 235 गुना है।

परमाणुओं तथा परमाणविक नाभिकों के बारे में सोचते समय यह याद रखना होगा कि चित्र 3.2 में दिये हुये परमाणविक नाभिकों के रेखाचित्र इस पुस्तक में अन्यत्र दिये गये परमाणुओं तथा अणुओं के रेखाचित्रों से 10 हजार गुना आवर्धित हैं। परमाणुओं की तुलना में भी नाभिक अत्यन्त सूक्ष्म हैं।

इसके वाद वाले अध्याय में भी हम विभिन्न प्रकार के परमाणविक नाभिकों तथा विभिन्न प्रकार के परमाणुओं की विवेचना को चालू रखेंगे।

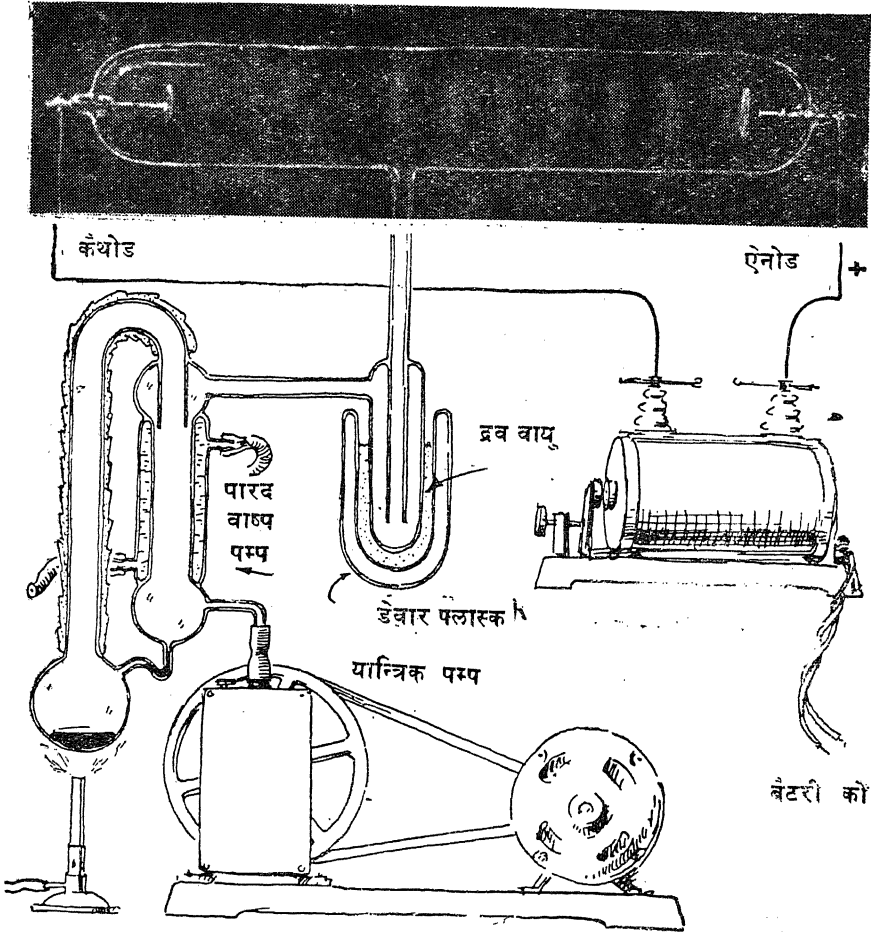
3-7 इलेक्ट्रान की खोज

उन्नीसवीं शताब्दी में भौतिकशास्त्रियों द्वारा विद्युत् सम्बन्धी अनेक रोचक परीक्षण किये गये। अन्ततः इन प्रयोगों से इलेक्ट्रान की खोज हुई। इन प्रयोगों को समझने के पूर्व यह जान लेना आवश्यक होगा कि कोई विद्युत् आवेशित कण दूसरे विद्युत् आवेशों से या एक चुम्बक द्वारा किस प्रकार प्रभावित होता है।

चित्र 3.3 आवेशित पट्टिकाओं के मध्य समान विद्युत् क्षेत्र में एक विद्युत् रीति से आवेशित कण की गति।

एक विद्युत् आवेश एवं अन्य विद्युत् आवेशों तथा चुम्बकों की अन्तरा-प्रतिक्रिया

यह कहा जाता है कि कोई भी विद्युत् आवेश **विद्युत् क्षेत्र** के द्वारा घिरा हुआ होता है, जो अपने पार्श्ववर्ती किसी दूसरे विद्युत् आवेश पर अपना बल प्रयोग करता है। यह बल या तो आकर्षण बल होता है या प्रतिकर्षण बल। विद्युत् क्षेत्र की शक्ति को विद्युत् आवेश की एक इकाई पर क्रियाशील बल को ज्ञात करके मापा जा सकता है।

प्रयोगात्मक कार्यों में चित्र 3.3 में दिखाये गये उपकरण को उपयोग में लाया जाता है जिसमें दो बड़ी समान्तर धातु-पट्टिकायें एक दूसरे से कम किन्तु स्थायी दूरी पर रखी जाती हैं। बैटरी या विद्युत्जनित्र के द्वारा इन समान्तर पट्टिकाओं में से किसी एक को धन विद्युत् से आवेशित किया जाता है (अर्थात् इसमें से कुछ इलेक्ट्रान निकाल लिये जाते हैं) और दूसरी को ऋण विद्युत् से।

कोई तार या पट्टिका जिसमें धनात्मक आवेश की अधिकता होती है **ऐनोड** कहलाता है और जिसमें अधिक ऋणात्मक विद्युत् आवेश होता है वह **कैथोड** कहलाता है। चित्र 3.3 में ऊपरी पट्टिका ऐनोड और निचली पट्टिका कैथोड है।

चित्र 3.4 अल्प दाब पर गैस में विद्युत् विसर्जन प्रेषित करने के लिये प्रयुक्त होने वाले उपकरण। कैथोड के आसपास का श्याम स्थान "क्रुक्स श्याम स्थान" कहलाता है। इससे भी अल्प दाब पर यह क्रुक्स श्याम स्थान सारी नलिका पर छा जाता है।

इन पट्टिकाओं के मध्य में रखा हुआ ऋण विद्युत आवेशयुक्त कण ऊपरी पट्टिका के द्वारा आकर्षित होगा और निचली पट्टिका द्वारा प्रतिकर्षित। अतः यह कण ऊपरी पट्टिका की दिशा में गति करेगा। इसी प्रकार दो पट्टिकाओं के बीच रखा हुआ धन विद्युत् आवेश-युक्त कण निचली पट्टिका की ओर गति करेगा।

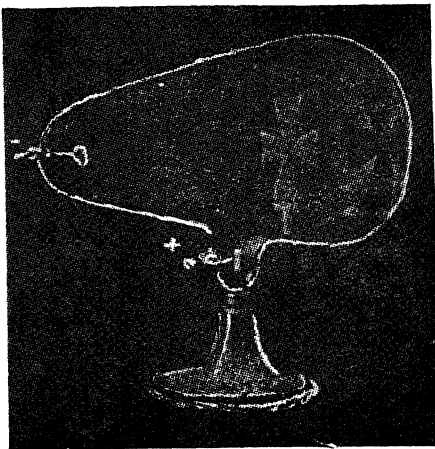
पट्टिकाओं के मध्य में विद्युत् क्षेत्र द्वारा धनात्मक आवेश पर लगाये गये बल का वही प्रभाव होता है जो किसी पिंड पर पृथ्वी के गुरुत्वाकर्षी क्षेत्र द्वारा लगाये गये बल का।

तदनुसार पट्टिकाओं के बीच के क्षेत्र में यदि किसी धनावेशित कण को तीव्रता से छोड़ा जाय, जैसा कि चित्र 3.3 में दिखाया गया है तो यह बिन्दुओं द्वारा अंकित पथ का अनुसरण करते हुये नीचे की पट्टिका पर उसी प्रकार जा गिरेगा जिस प्रकार क्षितिज की ओर फेंकी गई कोई चट्टान पृथ्वी की सतह पर आ गिरेगी।

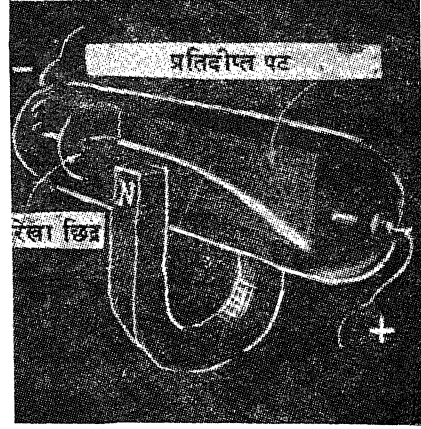
आपको ज्ञात है कि लोहे या इस्पात के टुकड़े को चुम्बकित करके एक **चुम्बक** बनाया जा सकता है और यह चुम्बक लोहे के दूसरे टुकड़ों को आकर्षित करने की शक्ति रखता है। चुम्बक में किसी विद्युत् आवेशित कण पर जो इसके पास से तेजी से जा रहा हो, बल लगाने की शक्ति भी होती है। अतः चुम्बक का भी प्रयोग आवेशित कणों के अध्ययन के लिये हो सकता है।

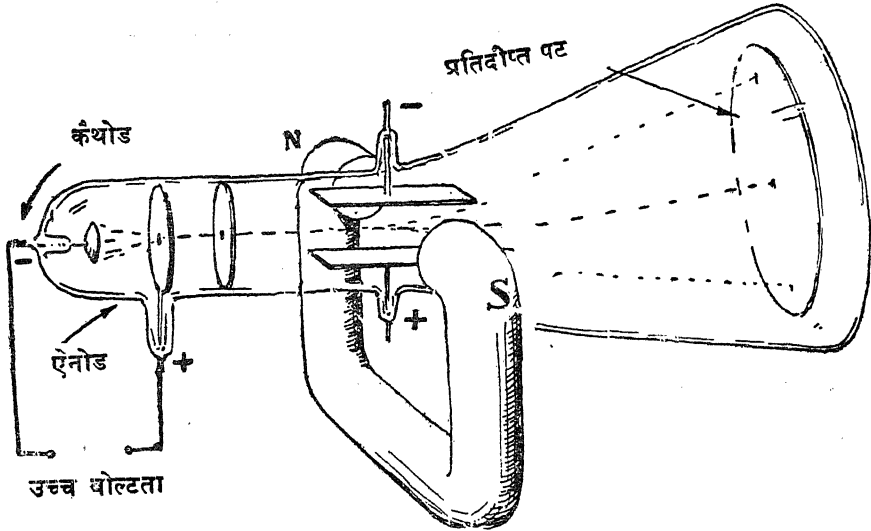
इलेक्ट्रान की खोज

उन्नीसवीं शताब्दी में अनेक भौतिकशास्त्रियों ने गैसों में होकर विद्युत् के चालन पर प्रयोग किये। उदाहरणार्थ यदि 50 सेमी० लम्बी काँच की नली में चित्र 3.4 की भाँति इलेक्ट्रोड लगा दिये जायँ और इलेक्ट्रोडों के बीच लगभग 10,000 वोल्ट का विभव व्यवहृत किया जाय तो प्रारम्भ में इलेक्ट्रोडों के बीच तनिक भी विद्युत् चालित नहीं होती। किन्तु यदि नली के भीतर की वायु पम्प द्वारा बाहर निकाल दी जाय तो नली में से होकर विद्युत् चालित होने लगती है। जिस समय नली में से होकर विद्युत् चालित होती रहती है, नली की गैस द्वारा एक प्रकाश उत्सर्जित होता है। आप इस घटना से परिचित हैं क्योंकि आपने सड़कों में संकेतों के रूप में तमाम निआन–दीपक देखे होंगे। इन निआन दीपकों में निआन गैस भरी होती है जिसमें से विद्युत् चालन के समय प्रकाश निकलता है।

ज्यों-ज्यों नली में गैस का दाब घटाया जाता है, त्यों-त्यों कैथोड के आसपास एक अंध-स्थान दिखाई पड़ने लगता है और नली के शेष भाग में एक के बाद एक प्रकाशमय तथा अंधकारमय क्षेत्र दिखाई पड़ने लगते हैं जैसा कि चित्र 3.4 में दिखाया गया है। अधिक निम्न दाब पर यह अंध स्थान बढ़ता जाता है और अन्त में पूरी नली पर छा जाता है। इस दाब पर गैस के द्वारा कोई प्रकाश नहीं उत्सर्जित होता, यद्यपि नली में अब भी अत्यल्प मात्रा में गैस होती है किन्तु नली का काँच स्वयं धूमिल हरित प्रकाश से प्रतिदीप्त होने लगता है।

चित्र 3.5 इस प्रयोग द्वारा यह सिद्ध होता है कि बाईं ओर स्थित कैथोड से प्रारम्भ होने वाली कैथोड किरणें क्रुक्स नलिका में सरल रेखाओं में चलती हैं।

यह खोज की गई कि काँच से निकलने वाला हरित प्रकाश काँच पर कैथोड से मुक्त किरणों की बौछार (बममारी) के कारण उत्पन्न होता है। ये किरणें **कैथोड किरणें** कहलाती

हैं और कैथोड से काँच तक सीधी रेखाओं में यात्रा करती हैं। इसे चित्र 3.5 में अंकित प्रयोग के द्वारा दिखाया गया है। चित्र के अनुसार गुणित चिन्ह (क्रूस) जैसी वस्तु को नली के भीतर रखने से उसकी छाया काँच पर पड़ती है। काँच इस क्षेत्र के अतिरिक्त सर्वत्र प्रतिदीप्त होता है।

चित्र 3.6 कैथोड किरणों में ऋण आवेश को प्रदर्शित करने वाला प्रयोग।

1895 ई० में फ्रांसीसी वैज्ञानिक ज्यां पेरिन (1870-1942) ने यह प्रदर्शित किया कि इन कैथोड किरणों में धन आवेश न होकर ऋण-विद्युत् आवेशी कण होते हैं। उसके प्रयोग को चित्र 3.6 में चित्रित किया गया है। उसने नली के भीतर दीर्घ छिद्रयुक्त परिरक्षक प्रविष्ट किया जिससे कैथोड किरणों का एक किरणपुंज बन सके। उसने नली में एक

चित्र 3.7 कैथोड किरणों के विद्युत् आवेश और द्रव्यमान के अनुपात का एक साथ विद्युत् क्षेत्र और चुम्बकीय क्षेत्र के विक्षेपण द्वारा ज्ञात किए जाने वाला, जे० जे० टामसन द्वारा प्रयुक्त उपकरण।

प्रतिदीप्ति आवरण* भी रखा जिससे किरणपुंज के पथ का अनुसरण प्रतिदीप्ति के पदचिन्ह से किया जा सके। जब नली के पास चुम्बक लाया गया तो किरणपुंज ऐसी दिशा में विक्षेपित हुआ जो कणों में ऋणात्मक आवेश की उपस्थिति के अनुरूप था।

फिर जे० जे० टामसन ने कुछ प्रयोग किये जिनके आधार पर कैथोड किरणों को निर्मित करने वाले कणों के विषय में निश्चयात्मक घोषणा की जा सकी। उसने चित्र 3.7 में प्रदर्शित उपकरण का प्रयोग किया। इसमें कैथोड किरणों के पुंज को या तो नली के पास लाये गये चुम्बक द्वारा अथवा नली के ही भीतर दो धातु पट्टिकाओं में विद्युत् विभव व्यवहृत करने पर उत्पन्न विद्युत् क्षेत्र द्वारा या चुम्बक तथा विद्युत् क्षेत्र दोनों ही के द्वारा प्रभावित किया जा सकता है। कैथोड किरणों के पुंज पर जो प्रभाव पड़ता है उसका निरीक्षण प्रतिदीप्ति आवरण को प्रयुक्त करके किया गया। इस प्रयोग के परिणाम से टामसन को विश्वास हो गया कि कैथोड किरण के कण ऐसे पदार्थ का निर्माण करते हैं जो पदार्थ के सामान्य रूप से सर्वथा भिन्न है। टामसन के प्रयोगों से यह भी पता चला कि ये कण परमाणुओं से पर्याप्त हल्के थे। बाद के अधिक शुद्ध प्रयोगों से यह प्रदर्शित हुआ कि कैथोड किरण के एक कण का भार हाइड्रोजन परमाणु के भार का केवल 1/1837 था।

यद्यपि दूसरे अन्वेषकों ने कैथोड किरणों के सम्बन्ध में महत्वपूर्ण प्रयोग किये किन्तु टामसन के निश्चयात्मक प्रयोगों से पहली बार यह प्रमाण प्राप्त हुआ कि ये किरणें ऐसे कणों (इलेक्ट्रानों) से निर्मित हैं जो परमाणुओं से पर्याप्त हल्के हैं। फलस्वरूप टामसन को ही इलेक्ट्रान की खोज का श्रेय प्रदान किया जाता है।

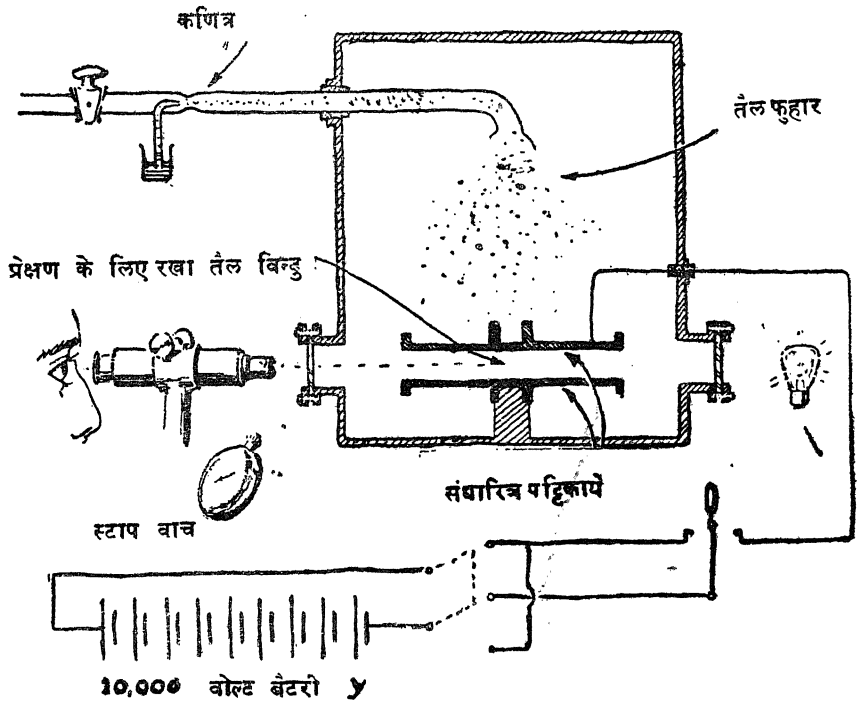
इलेक्ट्रान के आवेश का निश्चयन

टामसन के द्वारा इलेक्ट्रान की खोज के पश्चात् अनेक अन्वेषकों ने इलेक्ट्रान पर आवेश को ठीक ठीक निश्चित करने की समस्या पर कार्य किया। अमेरिका के भौतिकशास्त्री आर० ए० मिलिकान (1868-1953) ने अपने प्रयोगों को 1906 में प्रारम्भ किया और वह पूर्ववर्ती प्रयोगकर्त्ताओं में सबसे अधिक सफल रहा। सन् 1909 में अपने तैलबिन्दु प्रयोग के द्वारा उसने इलेक्ट्रान के आवेश को एक प्रतिशत त्रुटि के भीतर ज्ञात किया।

उसके द्वारा प्रयोग में लाये गये उपकरण को चित्र 3·8 में दिखाया गया है। फुहार के द्वारा तेल की छोटी छोटी बूंदें निकाली जाती हैं। इनमें से कुछ बूंदें उन इलेक्ट्रानों के साथ संलग्न हो जाती हैं जो एक्स-किरणों के किरणपुंज द्वारा अणुओं से विलग हुये रहते हैं। प्रयोगकर्ता इन बिन्दुओं में से किसी एक बिन्दु को सूक्ष्मदर्शी द्वारा देखता रहता है। सर्वप्रथम वह पृथ्वी के गुरुत्वाकर्षी क्षेत्र में इस बिन्दु के गिरने की गति को मापता है। इन छोटे बिन्दुओं के गिरने की गति उनके आकार से ज्ञात की जाती है और एक बिन्दु के गिरने की गति के परिमाप से अन्वेषक उसके आकार को परिगणित कर लेता है।

जिस भाग में तैल बिन्दु गति करते हैं उसके ऊपर तथा नीचे की पट्टिकाओं को आवेशित करके जब विद्युत् क्षेत्र चालू किया जाता है तो कुछ बिन्दु जिनमें कोई विद्युत् आवेश नहीं होता, वे पहले की भाँति गिरने लगते हैं। दूसरे बिन्दु जिनमें विद्युत् आवेश होता है अपनी चाल बदलने लगते हैं और उपकरण की विपरीततः आवेशित ऊपरी पट्टिका के आकर्षण से ऊपर उठ सकते हैं। तब बिन्दु के गिरने की दर को ध्यान से देखा जाता है। इन

* प्रतिदीप्ति आवरण कागज की पट्टी या काँच है जिस पर ऐसे पदार्थ का लेप चढ़ा होता है जो इलेक्ट्रान के टकराने से चमकता है।

परिमापनों से बिन्दु के विद्युत् आवेश के परिमाण की गणना की जा सकती है। विभिन्न

चित्र 3.8 तैलबिन्दु विधि द्वारा इलेक्ट्रान के आवेश को निश्चित करने के लिए आर० ए० मिलिकान द्वारा प्रयुक्त उपकरण का आरेख।

प्रयोगों में भिन्न-भिन्न तैल बिन्दुओं के लिये बिन्दु पर विद्युत् आवेश के निम्न मान प्राप्त हुए :

आवेश $= 4.8 \times 10^{-10}$ स्टाट कूलम

आवेश $= 9.6 \times 10^{-10} = 2 \times 4.8 \times 10^{-10}$

आवेश $= 4.8 \times 10^{-10}$

आवेश $= 24.0 \times 10^{-10} = 5 \times 4.8 \times 10^{-10}$

इन समस्त मानों में एक सामान्य गुणन खण्ड 4.8×10^{-10} स्टाटकूलम है। इससे मिलिकान ने यह निष्कर्ष निकाला कि इन परिस्थितियों में सबसे कम विद्युत् आवेश यही हो सकता है और उसने इलेक्ट्रान के आवेश के रूप में इसकी पहचान की।

मिलिकान के इस कार्य के पश्चात् से इलेक्ट्रान के आवेश को निश्चित करने की कई अन्य विधियाँ विकसित की गई हैं और अब इसका मान 0.01% तक ठीक-ठीक ज्ञात है।

3-8 एक्स किरण तथा रेडियोऐक्टिवता की खोज

1895 ई० से प्रारम्भ होकर कुछ ही वर्षों के भीतर कई महान वैज्ञानिक खोजें हुईं। इन खोजों से रसायन तथा भौतिकी दोनों में ही बड़े-बड़े परिवर्तन हुए हैं। एक्स-किरणों की खोज 1895 ई० में हुई; रेडियोऐक्टिवता की खोज 1896 में; इसी वर्ष पोलोनियम तथा रेडियम नामक नवीन रेडियोऐक्टिव तत्वों का पृथक्करण किया गया, और 1897 में इलेक्ट्रान की खोज की गई।

जर्मनी के वुर्जबर्ग विश्वविद्यालय के भौतिकी के प्रोफेसर विल्हेल्म कोनरड रांजन (1845–1923) ने सन् 1895 में यह सूचित किया कि उसने एक नवीन प्रकार की किरणें खोज निकाली हैं जिनका नाम उसने एक्स-किरणें रखा। ये किरणें नली में (चित्र 3.4 में प्रदर्शित नली की भाँति) विद्युत् प्रवाहित करने पर उत्पन्न होती हैं। ये किरणें नली के बाहर रहती हैं। ये उस स्थान से विकिरण करती हैं जहाँ कैथोड किरणें काँच पर प्रहार करती हैं। ये किरणें सामान्य प्रकाश के प्रति पारांध पदार्थ में से होकर पार करने की शक्ति रखती हैं और फोटोग्राफ़ी प्लेट को अनुप्रभावित कर देती हैं। इस महान खोज के कुछ सप्ताहों के ही भीतर एक्स किरणों का प्रयोग कायचिकित्सकों द्वारा रोगियों की टूटी हड्डियों के पता लगाने तथा अन्य खराबियों को जानने के लिये होने लगा।

चित्र 3.9 सामान्य विद्युतलेखी। जब स्वर्ण पन्नी एवं इसके आधार में विद्युत् आवेश रखता है तो समान विद्युत् आवेशों के कारण प्रतिकर्षण होता है जिससे पन्नी की दोनों पत्तियाँ विलग हो जाती हैं।

एक्स किरणों की खोज के तुरन्त बाद फ्रांसीसी भौतिक शास्त्री हेनरी बेकेरल (1852–1908) ने कुछ यूरैनियम युक्त खनिजों को ढूँढ निकाला। उसने ज्ञात किया कि इन पदार्थों में से एक्स–किरणों की भाँति किरणें उत्सर्जित होती हैं जो श्याम कागज तथा अन्य पारांध पदार्थों के आरपार निकल जाती हैं और फोटोग्राफी प्लेट को अनुप्रभावित कर देती हैं। उसने यह भी ज्ञात किया कि यूरैनियम पदार्थों के द्वारा उत्पन्न विकिरण, एक्स किरणों की भाँति वायु को सुचालक बनाकर विद्युत्दर्शी को निरावेशित कर देते हैं (चित्र 3.9)।

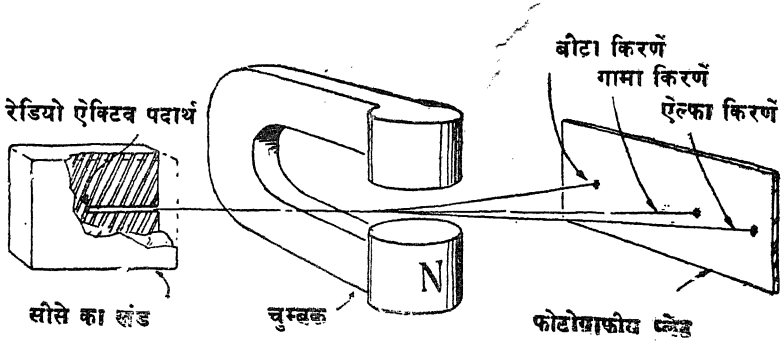
इसके पश्चात् मैरी स्क्लोडोस्का क्यूरी (1867–1934) ने "बेकेरल विकिरण" का अध्ययन विद्युत्दर्शी के प्रयोग के द्वारा प्रारम्भ किया। उसने अनेक पदार्थों की परीक्षा यह देखने के लिये की कि ये यूरैनियम की भाँति किरणें तो नहीं उत्पन्न कर सकते। उसने यह ज्ञात किया कि यूरैनियम का एक अयस्क, प्राकृतिक पिचब्लेंड, शोधित यूरैनियम ऑक्साइड से कई गुना अधिक सक्रिय है।

उसने अपने पति, प्रोफेसर पियरे क्यूरी (1859—1906) की सहायता से पिचब्लेंड को उसके प्रभाजों में पृथक् करने तथा विद्युत्दर्शी को निरावेशित करने में इन प्रभाजों की सक्रियता ज्ञात करने के उद्देश्य से कार्य प्रारम्भ किया। उसने एक ऐसा प्रभाज पृथक् किया

जो यूरैनियम की अपेक्षा 400 गुना अधिक सक्रिय था। इस प्रभाज में मुख्यतः बिस्मथ सल्फाइड था। चूँकि विशुद्ध बिस्मथ सल्फाइड रेडियोऐक्टिव नहीं होता, इसलिए उसने कल्पना की कि इसमें कोई नवीन सशक्त रेडियोऐक्टिव दूषक तत्व वर्तमान है जिसके रासायनिक गुणधर्म बिस्मथ की भाँति हैं। यह पहला तत्व था जिसकी खोज उसकी रेडियोऐक्टिवता के गुणधर्मों के आधार पर की गई। उसने इसका नाम **पोलोनियम** रखा। 1896 ई० में ही क्यूरी-दम्पति ने एक दूसरा रेडियोऐक्टिव तत्व पृथक् किया जिसका नाम उन्होंने **रेडियम** रखा।

1899 ई० में जे० जे० टामसन के निरीक्षण में लन्दन स्थित कैवेण्डिश प्रयोगशाला, केम्ब्रिज में कार्य करते हुये अर्नेस्ट रथरफोर्ड ने यह सूचित किया कि यूरैनियम के विकिरण कम से कम दो प्रकार के हैं जिन्हें उसने ऐल्फा विकिरण तथा बीटा विकिरण नाम प्रदान किये। शीघ्र ही एक फ्रांसीसी अन्वेषक, पी० विलार्ड ने सूचित किया कि एक तीसरे प्रकार का विकिरण, गामा विकिरण, भी उत्सर्जित होता है।

ऐल्फा, बीटा तथा गामा किरणें

चित्र 3.10 में प्राकृतिक रेडियोऐक्टिव पदार्थों द्वारा उत्सर्जित तीनों प्रकार के विकिरणों को प्रदर्शित करने वाले प्रयोग अंकित हैं। ये किरणें सीस के खंड में बने एक पतले छिद्र में से प्रविष्ट करके एक किरण पुंज बनाती हैं और सशक्त चुम्बकीय क्षेत्र के आरपार निकल आती

चित्र 3.10 चुम्बकीय क्षेत्र द्वारा ऐल्फा किरणों एवं बीटा किरणों का विक्षेप।

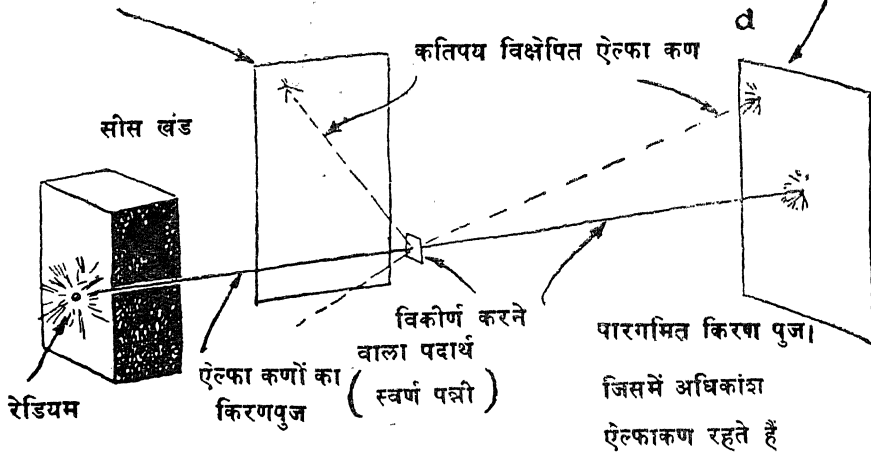
हैं। ये पृथक् पृथक् तीन विधियों से प्रभावित होती हैं जिससे यह सिद्ध होता है कि इन तीन प्रकार की किरणों में विभिन्न प्रकार के विद्युत् आवेश होते हैं। ऐल्फा किरणों में धनात्मक आवेश होता है। बीटा किरणों में ऋणात्मक आवेश होता है और वे चुम्बक के द्वारा ऐल्फा किरणों से विपरीत दिशा में विक्षेपित होती हैं।

रथरफोर्ड ने यह ज्ञात किया कि ऐल्फा किरणों के मंद होने के पश्चात् हीलियम गैस उत्पन्न होती है। आगे चलकर अधिक अध्ययनों से यह निश्चित रूप से ज्ञात हो गया कि ये ऐल्फा किरणें हीलियम परमाणुओं के धनावेशित अंग हैं जो तीव्र चाल से गति करते हैं। बीटा किरणें इलेक्ट्रान हैं और वे भी तीव्र चाल से गति करते हैं। इनकी प्रकृति विद्युत् विसर्जन नली में उत्पन्न कैथोड किरणों के समान ही होती है। **गामा किरणें एक प्रकार की विकिरण ऊर्जा हैं और दृश्य प्रकाश के समान हैं।** ये अत्यधिक वोल्टता पर चालू एक्स-किरण नली के अन्दर उत्पन्न एक्स-किरणों के समान हैं।

रथरफोर्ड ने धनावेशित ऐल्फा कणों की पहचान, हीलियम परमाणुओं के साथ ही एक प्रयोग द्वारा की जिसमें उसने ऐल्फा कणों को एक पतली धातु की पत्ती में से वेध कर एक प्रकोष्ट में जाने दिया। अन्त में वह यह दिखाने में समर्थ हुआ कि इस प्रकोष्ट में हीलियम वर्तमान है। यही नहीं, वह प्रकोष्ट में हीलियम की मात्रा का सम्बन्ध पत्ती के आरपार प्रवेश करने वाले ऐल्फा कणों की संख्या के साथ स्थापित करने में भी समर्थ हुआ।

3-9 परमाणुओं के नाभिकों की खोज

1911 ई० में रथरफोड ने एक प्रयोग किया जिससे यह सिद्ध हुआ कि परमाणुओं का अधिकांश भार उन कणों में संकेन्द्रित है जो परमाणुओं की अपेक्षा आकार में अत्यन्त सूक्ष्म ोते हैं।

उसका प्रयोग इस प्रकार था–किसी पदार्थ के पटल को जैसे धातु पत्ती के एक टुकड़े पर तीव्र गति वाले ऐल्फा कणों की धारा से बममारी की जाती है और परमाणुओं से टकराने के बाद ऐल्फा कण जिस दिशा में भगते हैं उसका निरीक्षण किया जाता है। इस प्रयोग का विवरण चित्र 3.11 में रेखा-चित्र द्वारा किया गया है। रेडियम के एक टुकड़े से चारों दिशाओं में ऐल्फा कण उत्सर्जित होते हैं। सीसे के टुकड़े में बना पतला छिद्र ऐल्फा कणों के

चित्र 3.11 रथरफोर्ड द्वारा सम्पन्न प्रयोग को प्रदर्शित करने वाला आरेख जिससे यह ज्ञात हुआ कि परमाणुओं में अत्यन्त छोटे एवं भारी परमाणविक नाभिक होते हैं।

किरणपुंज को निर्धारित करता है। तब ऐल्फा कणों का यह किरणपुंज एक धातु पत्ती के आरपार जाता है और जिन दिशाओं में ऐल्फा कण गतिमान होते रहते हैं उनका निरीक्षण किया जाता है। जिस दिशा में ऐल्फा कण गतिमान होता है उसका पता ज़िंक सल्फाइड से लेपित पटल को प्रयुक्त करने से चल सकता है। जब कोई ऐल्फा कण पटल पर प्रहार करता है तो प्रकाश की दमक बाहर निकलती है।

यदि ऐल्फा कणों से बमबारी किये गये परमाणु पूर्णतः ठोस होते तो किरणपुंज में से समस्त ऐल्फा कण कुछ हद तक विक्षेपित हो जाते। किन्तु वास्तव में रथरफोर्ड ने यह निरीक्षण किया कि अधिकांश ऐल्फा कण धातु पत्ती के आरपार, बिना किसी विक्षेप के चले जाते हैं। एक प्रयोग में 4000 A^0 मोटी स्वर्ण पत्ती के आरपार ऐल्फा कण प्रेषित किये गये, जिससे कि वे परमाणुओं के लगभग 1000 स्तरों को भेद सकें किन्तु 100,000 में से केवल 1 ऐल्फा कण विक्षेपित हुआ। इस एकमात्र कण ने सामान्यतः अत्यधिक विक्षेप प्रदर्शित किया, कभी कभी तो 90° से भी अधिक, जैसा कि चित्र में प्रदर्शित है। जब दोगुनी मोटी पत्ती ली गई तो दुगुने ऐल्फा कणों ने और अधिक कोण का विक्षेप प्रदर्शित किया और इनमें से अधिकांश सीधे मार्ग से निकल गये।

इन प्रयोगात्मक परिणामों को समझने के लिये यह कल्पना करनी होगी कि **परमाणु का अधिकांश द्रव्यमान एक अत्यन्त सूक्ष्म कण में संकेन्द्रित है जिसे रथरफोर्ड ने परमाणु-नाभिक कहा**। यदि ऐल्फा कण भी अत्यन्त सूक्ष्म होते तो ऐल्फा कण के परमाणु में से होकर निकलते समय इन दोनों प्रकार के सूक्ष्म कणों में टक्कर के अत्यन्त कम अवसर मिलते। अधिकांश ऐल्फा कण किसी परमाणु-नाभिक से प्रहार किये बिना ही पत्ती के आरपार निकल जाते और तब यह ऐल्फा कण विक्षेपित न हो सकते। चूँकि 1000 परमाणु स्तरों की पत्ती में से 10,000 कणों में से केवल एक ही कण बाहर निकल पाता है, अतः परमाणुओं के एकाकी स्तर के द्वारा 100,000000 में से एक कण विक्षेपित होगा। इससे रथरफोर्ड ने यह निष्कर्ष निकाला कि भारी नाभिक का अनुप्रस्थकटीय क्षेत्रफला परमाणु के अनुप्रस्थकाटीय क्षेत्रफल का 0.00000001 गुना होता है और इसीलिए नाभिक का व्यास परमाणु के व्यास का केवल 1/10,000 होता है (0.00000001 का वर्गमूल 1/10,000 ही होता है)।

चूँकि परमाणुओं का व्यास कुछ आंगस्ट्रॉम ही होता है, इसीलिए नाभिक के व्यास को 10^{-4}Å या 10^{-12} सेमी० के रूप में सूचित किया जाता है। अतः परमाणु-नाभिक इलेक्ट्रान के बराबर होता है, जिसका व्यास 10^{-12} सेमी० है।

इस प्रयोग से तथा अन्य ऐसे ही प्रयोगों से परमाणु का जो स्वरूप विकसित हुआ है वह वास्तव में अद्वितीय है। यदि हम स्वर्णपत्र को 1000,000,00 सरल गुणनखण्ड से-अर्थात् 1 अरब गुना, आवर्धित कर सकते तो हम इसे परमाणुओं के विशाल पुंज के रूप में जिसका व्यास लगभग दो फुट होता, देख पाते और तब प्रत्येक परमाणु इतना बड़ा दृष्टिगोचर होता जितना कि एक बुशल ग्रहण करने वाली टोकरी। किन्तु तब प्रत्येक परमाणु का प्रायः सम्पूर्ण द्रव्यमान 0.001 इंच व्यास के एक ही कण, यानी नाभिक, में उसी प्रकार संकेन्द्रित होता जिस प्रकार बालू के एक अत्यन्त सूक्ष्म कण में। यह नाभिक समान रूप से सूक्ष्म इलेक्ट्रानों से घिरा होता और ये अत्यन्त तीव्रता से चक्कर लगाते। रथरफोर्ड का यह प्रयोग उसी प्रकार होता जैसे **बुशेल-टोकरी** परमाणु के पुंज में से होकर बालू के कणों की धारा छलक जाय और इनमें से प्रत्येक कण सीधी रेखा में तब तक गति करता रहे जब तक वह दूसरे बालू के कण से जो परमाणुओं के नाभिकों को प्रदर्शित करता है, टक्कर न खा ले। यह स्पष्ट है कि ऐसे टक्कर का अवसर बहुत ही कम आयेगा (ये ऐल्फा कण परमाणओं के इलेक्ट्रानों द्वारा विक्षेपित नहीं होते क्योंकि ये इलेक्ट्रानों से बहुत अधिक भारी होते हैं)।

रथरफोर्ड के प्रयोग से परमाणुओं की प्रकृति के सम्बन्ध में नवीन ज्ञान प्राप्त हुआ अतः मनुष्य द्वारा आज तक के किये गये समस्त प्रयोगों में इसे अधिक महत्वपूर्ण समझना चाहिये।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार एवं पारिभाषिक शब्द

विद्युत् की प्रकृति । समान चिन्ह के दो विद्युत् आवेशों (दोनों धनात्मक या दोनों ऋणात्मक) का प्रतिकर्षण । विपरीत विद्युत् आवेशों (एक धनात्मक तथा एक ऋणात्मक) का आकर्षण ।

विद्युत् आवेश की इकाइयां : स्टाटकूलम तथा कूलम ।

इलेक्ट्रान । इसका आवेश (ऋणात्मक) तथा द्रव्यमान (सूक्ष्म) ।

धातु में विद्युत् प्रवाह——–इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह ।

परमाणुओं के नाभिक । प्रोटान, न्यूट्रान । गुरुतर नाभिकों में प्रोटान तथा न्यूट्रान की उपस्थिति । वे प्रयोग जिनके कारण इलेक्ट्रान की खोज हुई ।

मिलिकान का तैल बिन्दु प्रयोग जिससे इलेक्ट्रान के आवश का मान ज्ञात हुआ ।
एक्स-किरणें तथा रेडियोऐक्टिवता की खोज । ऐल्फा, बीटा तथा गामा-किरणें । रथरफोर्ड का प्रयोग ।

अभ्यास

3.3 हीलियम नाभिक दो प्रोटानों तथा दो न्यूट्रानों से बना हुआ है। इस नाभिक के साथ कितने इलेक्ट्रान संलग्न होने से एक हीलियम परमाणु बनेगा, जिसमें कोई विद्युत् आवेश नहीं है।

3.4 यूरैनियम के नाभिक में 92 प्रोटान होते हैं । बताइये कि यूरैनियम परमाणु में कितने इलेक्ट्रान होंगे ?

3.5 दो समान्तर धातु पट्टिकाओं के मध्य एक आवेशित कण की गति का वर्णन कीजिये जबकि इन पट्टिकाओं में से एक धनावेशित है और दूसरी ऋणावेशित ।

3.6 पेरिन के उस प्रयोग का वर्णन कीजिये जिसके द्वारा उसने यह निष्कर्ष निकाला था कि कैथोड के कणों में ऋणात्मक विद्युत् आवेश होता है ।

3.7 रथरफोर्ड के उस प्रयोग का वर्णन कीजिये जिसके द्वारा उसने परमाणुओं में भारी नाभिक के होने की खोज की ।

3.8 ऐल्फा कण क्या हैं ? बीटा-कण क्या हैं ? गामा-किरणें क्या हैं ?

संदर्भ ग्रंथ:

आर० एफ० हम्फ्रेज तथा आर० बेरिंगर कृत First Principles of Atomic Physics
हार्पर एण्ड ब्रदर्स, न्यूयार्क, 1950 ।

एच० ई० व्हाइट कृत Classical and Modern Physics.
डी० वान नास्ट्रेंड कम्पनी, न्यूयार्क, 1950 ।

एस० ग्लास्टन कृत Source book on Atomic Energy.
डी० वान नास्ट्रेंड कम्पनी, न्यूयार्क, 1950 ।

४

तत्व, प्राथमिक पदार्थ तथा यौगिक

रासायनिक सिद्धान्त के सबसे महत्वपूर्ण अंगों में से एक अंग है पदार्थों का **प्राथमिक पदार्थों** तथा **यौगिकों**–इन दो वर्गों में विभाजन। यह विभाजन 150 वर्ष पूर्व फ्रांसीसी रसायनज्ञ लव्वाज़िए के ही प्रयत्नों के फलस्वरूप हो सका था।

लव्वाज़िए तथा अन्य प्रारम्भिक रसायनज्ञों ने जिन तर्कों के बल पर किसी पदार्थ को प्राथमिक पदार्थ या यौगिक में विभाजित किया उनका संक्षिप्त वर्णन अध्याय 1 में किया जा चुका है। इधर पिछले कुछ वर्षों में प्राथमिक पदार्थों की पहचान की अधिक प्रत्यक्ष एवं निश्चित विधियाँ खोज निकाली गई हैं। भौतिकशास्त्रियों द्वारा विकसित इन विधियों में परमाणविक नाभिकों के विद्युत् आवेश (इकाई विद्युत् आवेशों की संख्या) का निश्चयन करना होता है। इन नवीन विधियों की सशक्तता के कारण अर्वाचीन समय में तत्व, प्राथमिक पदार्थ तथा यौगिक शब्दों की परिभाषाएँ बदलनी पड़ी हैं।

4–1 रासायनिक तत्व

द्रव्य का वह प्रकार जो ऐसे **परमाणुओं से निर्मित हो जिन सबके नाभिकों में समान विद्युत् आवेश हो, तत्व कहलाता है।**

उदाहरणार्थ, ऐसे सभी परमाणु जिनके नाभिकों में +इ (+e) आवेश होता है और प्रत्येक नाभिक के आवेश को उदासीन करने के लिये एक इलेक्ट्रान संलग्न होता है, हाइड्रोजन तत्व का निर्माण करते हैं और वे समस्त परमाणु जिनके नाभिकों में +92 इ (e) आवेश होता है यूरैनिम तत्व का निर्माण करते हैं।

समस्त विशुद्ध पदार्थ दो श्रेणियों में विभाजित हो सकते हैं––प्राथमिक पदार्थ तथा यौगिक।

प्राथमिक पदार्थ वह है जो एक ही तत्व के परमाणुओं से बना होता है।

यौगिक वह पदार्थ है जो दो या अधिक तत्वों के परमाणुओं से निर्मित होता है। ये दो या अधिक तत्वों के परमाणु एक निश्चित अनुपात में वर्तमान होने चाहिए क्योंकि पदार्थों का एक निश्चित संघटन होता है (अनुभाग 1.3, 2.2)।

हाइड्रोजन, कार्बन, नाइट्रोजन, आक्सिजन, सोडियम, लोह, ताम्र, यशद (जिंक), सीस, वंग (टिन), रजत, स्वर्ण, क्लोरीन, आयोडीन, गंधक तथा फास्फोरस सामान्य तत्व हैं और वर्तमान समय में कुल 100 विभिन्न तत्व ज्ञात हैं।

सामान्य लवण, शर्करा तथा खाने का सोडा ये प्रमुख यौगिक हैं। सामान्य लवण में दो तत्वों के परमाणु होते हैं––सोडियम के परमाणु तथा क्लोरीन के परमाणु। शर्करा में क़ार्बन, हाइड्रोजन तथा आक्सिजन के परमाणु होते हैं और खाने के सोडे में सोडियम, हाइड्रोजन, कार्बन तथा आक्सिजन के। ऐसे लाखों विभिन्न रासायनिक यौगिक ज्ञात हैं और प्रतिवर्ष अनेक नये यौगिक बनाये जाते हैं।

परमाणु संख्या

परमाणु के नाभिक का विद्युत् आवेश जो प्रोटान के आवेश की इकाइयों के बराबर होता है, परमाणु की **परमाणु संख्या** कहलाता है। प्राय: इसे Z संकेत प्रदान किया जाता है। Z परमाणु संख्या वाले नाभिक का विद्युत् आवेश Z गुणित e (Ze) होगा, जिसमें e प्रोटान के आवेश के बराबर होता है और इलेक्ट्रान का आवेश –e होता है। इस प्रकार सरलतम परमाणु, हाइड्रोजन परमाणु, की परमाणु संख्या 1 है। इसमें एक नाभिक है जिसका विद्युत आवेश e होता है तथा –e विद्युत आवेश का एक इलेक्ट्रान होता है। यूरैनियम की परमाणु संख्या 92 है।

अभी तक जितने तत्व खोजे जा चुके हैं या जिनको वैज्ञानिकों ने निर्मित किया है उन एक सौ तत्वों की परमाणु संख्याएँ 1 से 101 तक हैं।

तत्वों को परमाणु संख्याएँ प्रदान करना

द्रव्य के घटक के रूप में इलेक्ट्रान की खोज के तुरन्त बाद यह अनुभव किया जाने लगा कि तत्वों की परमाणु संख्याएँ प्रदान कर दी जायँ, जो प्रत्येक तत्व के एक परमाणु में इलेक्ट्रानों की संख्या को प्रदर्शित करती हैं परन्तु इसको ठीक से सम्पन्न करने की विधि सन् 1913 तक ज्ञात न हो सकी। इसी वर्ष मैनचेस्टर विश्वविद्यालय के एक नवयुवक अंग्रेज भौतिकशास्त्री एच० जी० जे० मोज़ले (1887-1915) ने ज्ञात किया कि किसी भी तत्व की परमाणु संख्या एक्स-किरणों के अध्ययन से निश्चित की जा सकती है। ये एक्स-किरणें एक्स-किरण नली में से जिसमें वह तत्व होता है, उत्सर्जित होती हैं। कुछ ही महीनों के प्रयोगात्मक कार्य के बाद उसने कई तत्वों को सही-सही परमाणु संख्याएँ प्रदान कीं।

इस अध्याय के अन्त में अनुभाग 4.8 में मोज़ले के प्रयोग का संक्षिप्त विवरण दिया गया है।

समस्थानिक

अध्याय 3 में यह बताया जा चुका है कि कभी कभी विभिन्न परमाणविक नाभिकों (विभिन्न द्रव्यमान वाले) का विद्युत् आवेश समान होता है। उदाहरणार्थ, प्रोटान का विद्युत आवेश +e है और एक प्रोटान तथा एक न्यूट्रान से निर्मित ड्यूटेरान का भी आवेश +e है। इन दोनों नाभिकों के द्रव्यमानों में अन्तर होता है, ड्यूटेरान का द्रव्यमान प्रोट्रान से दुगुना है। जब एक प्रोटान एक इलेक्ट्रान से संयोग करता है तो हाइड्रोजन परमाणु निर्मित होता है। इसी प्रकार जब एक ड्यूटेरान एक इलेक्ट्रान से संयोग करता है तो हाइड्रोजन परमाणु निर्मित होता है परन्तु नाभिक भारी होने के कारण यह हल्के हाइड्रोजन परमाणु से भिन्न है। हाइड्रोजन परमाणु का एक तीसरा प्रकार भी ज्ञात है। इसका नाभिक **ट्राइटान** कहलाता है और इसमें एक प्रोटान तथा दो न्यूट्रान होते हैं।

नाभिक के रूप में प्रोटान वाला **प्रोटियम** परमाणु; नाभिक के रूप में ड्यूटेरान वाला **ड्यूटेरियम** परमाणु तथा नाभिक के रूप में ट्राइटन वाला **ट्राइटियम** परमाणु, ये तीनों हाइड्रोजन परमाणुओं के तीन विभिन्न प्रकार हैं जिनकी परमाणु संख्या (Z=1) तथा नाभिकों के विद्युत आवेश (+) समान हैं किन्तु इनके द्रव्यमान पृथक्-पृथक् हैं। ये तीन प्रकार के परमाणु हाइड्रोजन के **समस्थानिक** कहलाते हैं।*

* इस शब्द की कल्पना ग्रीक भाषा के आइसास=सम तथा टोपास=स्थान से की गई। आवर्त सारणी में समस्थानिक एक ही स्थान ग्रहण करते हैं (अध्याय 5)।

किसी तत्व के समस्थानिक वे परमाणु हैं जिनके नाभिकों में प्रोटानों की तो संख्या समान (तत्व की परमाणु संख्या के बराबर) रहती है किन्तु न्यूट्रानों की संख्याएँ भिन्न होती हैं।

सभी ज्ञात तत्वों के दो या इससे अधिक समस्थानिक हैं। प्राकृतिक रूप में कुछ तत्वों (यथा ऐल्यूमिनियम) के केवल एक समस्थानिक पाये जाते हैं, शेष अस्थायी होते हैं। किसी तत्व के स्थायी समस्थानिकों की अधिकतम संख्या 10 है जो वंग (टिन) में पाई जाती है।

किसी तत्व के समस्त समस्थानिकों के रासायनिक गुणधर्म अनिवार्यतः एक-से होते हैं। ये गुणधर्म मुख्य रूप में नाभिक की परमाणु संख्या से निर्धारित होते हैं, उसके द्रव्यमान से नहीं।

तत्वों के नाम तथा संकेत

सारणी 4.1 में परमाणु संख्या के क्रम से तत्वों के नाम दिये गये हैं। इस सारणी में तत्वों के रासायनिक संकेत भी दिये गये हैं, जो उनके नामों के संक्षिप्त रूप हैं। ये संकेत सामान्यतः नामों के प्रारम्भिक अक्षर (अंग्रेजी में) तथा आवश्यकतानुसार एक अन्य शब्द से मिलकर बने हैं। कुछ में लैटिन नामों के प्रारम्भिक अक्षर प्रयुक्त हुए हैं, यथा लोह के लिए Fe (फेरम, Ferrum), ताम्र के लिए Cu (क्यूप्रम), रजत के लिए Ag (अर्जेण्टम), स्वर्ण के लिए Au (ऑरम), पारद के लिये Hg (हाइड्रार्गिरम)। रासायनिक संकेतों की प्रणाली का प्रस्ताव स्वीडन के रसायनज्ञ जान्स जैकोब बरज़ीलियस (1779–1848) ने 1811 ई० में रखा था।

तत्वों की निश्चित व्यवस्था को **आवर्त सारणी** कहते हैं। यह इस पुस्तक के मुख्य पृष्ठ तथा सारणी 5.1 में अंकित है। तत्वों को अक्षर-क्रम के अनुसार पुस्तक के मुख पृष्ठ तथा सारणी 8.1 में और परमाणु संख्याओं के आधार पर सारणी 4.1 में प्रस्तुत किया गया है।

रसायन का अध्ययन करते हुये इस अवस्था को प्राप्त कर यदि आप प्रथम 18 तत्वों के नाम, संकेत तथा उनकी परमाणु संख्याएँ याद कर लें तो आपको बड़ी सहायता मिलेगी।

संकेत का प्रयोग तत्व के एक परमाणु तथा तत्व दोनों ही के लिये होता है। संकेत I आयोडीन तत्व को प्रदर्शित करता है अतः इससे प्राथमिक पदार्थ का अर्थ निकाला जा सकता है। किन्तु प्राथमिक पदार्थ के लिये प्रचलित सूत्र I_2 है क्योंकि यह ज्ञात है कि प्राथमिक आयोडीन में ठोस, द्रव तथा गैसीय इन तीनों अवस्थाओं में समान रूप से दो परमाणु होते हैं।

अभ्यास

4.1 आक्सिजन की परमाणु संख्या 8 है। आक्सिजन परमाणु के नाभिक में विद्युत् आवेश e इकाइयों में कितना होगा? आक्सिजन परमाणु में कितने इलेक्ट्रान होते हैं? ध्यान रहे कि प्रत्येक विद्युत् निरपेक्ष परमाणु में उसके चारों ओर उसकी परमाणु संख्या के बराबर इलेक्ट्रानों की संख्या होनी चाहिये जिससे इन इलेक्ट्रानों के ऋणात्मक आवेश नाभिक के सम्पूर्ण धनात्मक आवेश, $+Ze$, को पूरी तरह उदासीन कर सकें।

4.2 स्मरणशक्ति के आधार पर 1 से 18 परमाणु संख्यक तत्वों के संकेत तथा उनके नाम लिखिये।

सारणी 4–1

तत्वों के नाम, परमाणु संख्याएँ तथा संकेत

परमाणु संख्या	संकेत	तत्व	परमाणु संख्या	संकेत	तत्व	परमाणु संख्या	संकेत	तत्व
1	H	हाइड्रोजन	35	Br	ब्रोमीन	69	Tm	थुलियम
2	He	हीलियम	36	Kr	क्रिपटान	70	Yb	इटर्बियम
3	Li	लिथियम	37	Rb	रूबिडियम	71	Lu	ल्यूटीसियम
4	Be	बेरिलियम	38	Sr	स्ट्रांशियम	72	Hf	हैफनियम
5	B	बोरन	39	Y	इट्रियम	73	Ta	टेंटालम
6	C	कार्बन	40	Zr	जिर्कोनियम	74	W	टंगस्टन
7	N	नाइट्रोजन	41	Nb	नाओबियम	75	Re	रेनियम
8	O	आक्सिजन	42	Mo	मालिब्डनम	76	Os	आस्मियम
9	F	फ्लुओरीन	43	Tc	टेकनीशियम	77	Ir	इरिडिनम
10	Ne	निआन	44	Ru	रुथेनियम	78	Pt	प्लैटिनम
11	Na	सोडियम	45	Rh	रोडियम	79	Au	स्वर्ण
12	Mg	मैगनीशियम	46	Pd	पैलेडियम	80	Hg	पारद (मरक्यूरी)
13	Al	ऐल्यूमिनियम	47	Ag	रजत(सिल्वर)	81	Tl	थैलियम
14	Si	सिलिकन	48	Cd	कैडमियम	82	Pb	सीस, (लेड)
15	P	फास्फोरस	49	In	इंडियम	83	Bi	बिस्मथ
16	S	सल्फर(गंधक)	50	Sn	टिन (वंग)	84	Po	पोलोनियम
17	Cl	क्लोरीन	51	Sb	ऐंटीमनी	85	At	ऐस्टैटीन
18	A	आर्गन	52	Te	टेलूरियम	86	Rn	रेडान
19	K	पोटैसियम	53	I	आयोडीन	87	Fr	फ्रैंसियम
20	Ca	कैलसियम	54	Xe	जीनान	88	Ra	रेडियम
21	Sc	स्कैन्डियम	55	Cs	सीजियम	89	Ac	ऐक्टीनियम
22	Ti	टाइटैनियम	56	Ba	बेरियम	90	Th	थोरियम
23	V	वैनेडियम	57	La	लैंथनम	91	Pa	प्रोटैक्टीनियम
24	Cr	क्रोमियम	58	Ce	सीरियम	92	U	यूरेनियम
25	Mn	मैंगनीज	59	Pr	प्रासोडिमियम	93	Np	नेप्चूनियम
26	Fe	लोह(आयरन)	60	Nd	नायोडीमियम	94	Pu	प्लुटोनियम
27	Co	कोबल्ट	61	Pm	प्रोमीथियम	95	Am	अमरीसियम
28	Ni	निकेल	62	Sm	समैरियम	96	Cm	क्यूरियम
29	Cu	ताम्र (कापर)	63	Eu	यूरोपियम	97	Bk	बर्केलियम
30	Zn	जिक (यशद)	64	Gd	गैडोलीनियम	98	Cf	कैलीफोर्नियम
31	Ga	गैलियम	65	Tb	टर्बियम	99	E	आइंस्टीनियम
32	Ge	जर्मैनियम	66	Dy	डिस्प्रोसियम	100	Fm	फर्मियम
33	As	आर्सेनिक	67	Ho	हालमियम	101	Mv	मेंडेलीयिवम
34	Se	सिलीनियम	68	Er	एर्बियम			

4-2 तत्वों का वितरण

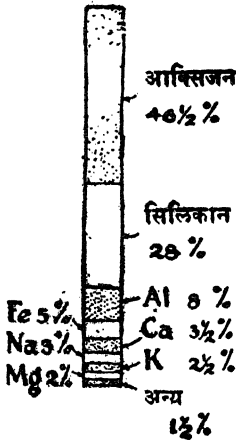
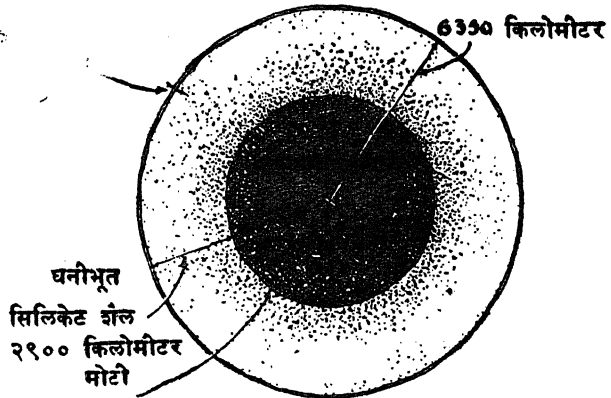
आप यह जानना चाहेंगे कि पृथ्वी पर तथा विश्व में विभिन्न तत्व किस प्रकार से वितरित हैं।

भूकम्पों के अभिलेखों (रिकार्डों), चट्टानों के अध्ययन तथा अन्य निरीक्षणों के विश्लेषण के आधार पर पृथ्वी की रचना चित्र 4.1 में प्रदर्शित है। सर्वप्रथम लगभग 30 कि० मी० मोटी एक वाह्य पपड़ी, फिर सघन चट्टान का भीतरी खोल तथा एक धात्वीय केन्द्र (क्रोड) यही इसकी रचना है।

पृथ्वी की बाहरी पपड़ी का अनुमानित संघटन चित्र 4.5 में दिया गया है और सारणी 4-2 में दस अत्यन्त सर्वसाधारण तत्वों की उपस्थिति दी गई है।

सारणी 4-2

पृथ्वी की पपड़ी* की अनुमानित भारात्मक संरचना

आक्सिजन	46.5 प्रतिशत	सोडियम	3.0 प्रतिशत
सिलिकन	28.0 प्रतिशत	पोटैसियम	2.5 प्रतिशत
ऐल्यूमिनियम	8.1 प्रतिशत	मैगनीशियम	2.2 प्रतिशत
लोह	5.1 प्रतिशत	टाइटैनियम	0.5 प्रतिशत
कैलसियम	3.5 तिशत	हाइड्रोजन	0.2 प्रतिशत

चित्र 4.1 पृथ्वी की पपड़ी का संघटन।

*यह संरचना पृथ्वी की पपड़ी के ठोस (चट्टान) भाग की है जिसमें सागर तथा वायुमंडल सम्मिलित नहीं हैं। सागर में 8.579% आक्सिजन, 10.67% हाइड्रोजन, 1.14% सोडियम, .207% क्लोरीन, 0.14% मैगनीशियम तथा 0.19% अन्य तत्व पाये जाते हैं।

पृथ्वी के पृष्ठ पर कुछ भागों में सघनतर चट्टानें पाई जाती हैं जिनको पृथ्वी की पपड़ी के आन्तरिक खोल के पदार्थ के ही समान माना जाता है। यह कल्पना करते हुये कि इन चट्टानों का संघटन इस खोल के संघटन के ही समान है और पृथ्वी का धात्विक क्रोड एक लोह-निकेल मिश्रधातु का बना होता है जो धात्विक पुच्छलतारों के समान है, सम्पूर्ण पृथ्वी में तत्वों के वितरण की प्रतिशतता परिकलित की गयी है जो सारणी 4.3 में दी जा रही है :

सारणी 4-3

सम्पूर्ण पृथ्वी की अनुमानित संरचना (%)

लोह	39.8	कैलसियम	2.5
आक्सिजन	27.7	ऐल्यूमिनियम	1.8
सिलिकन	14.5	गंधक (सल्फर)	0.6
मैगनीशियम	8.7	सोडियम	0.4
निकेल	3.2	अन्य सभी तत्व	0.8

सूर्य तथा नक्षत्रों के प्रकाश के अध्ययन से खगोलशास्त्रियों ने ज्ञात किया है कि जो तत्व पृथ्वी में वर्तमान हैं वे ही तत्व इन आकाशीय पिंडों में भी हैं किन्तु उनकी सापेक्ष मात्राएँ भिन्न हैं। सूर्य तथा नक्षत्रों में हाइड्रोजन तथा हीलियम इन दो सर्वाधिक हल्के तत्वों की प्रचुर मात्रा पाई जाती है किन्तु ये पृथ्वी पर अत्यन्त दुर्लभ हैं।

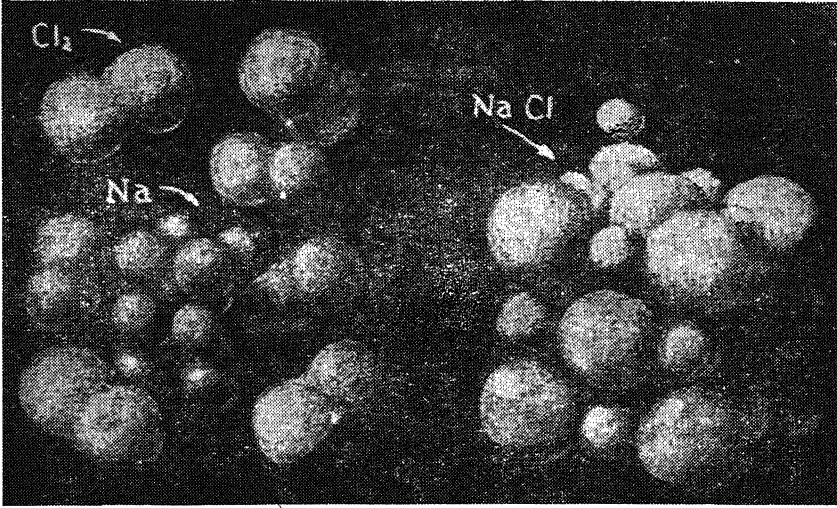
4–3 यौगिकों के सूत्र

यौगिकों का प्रदर्शन सूत्रों द्वारा होता है। ये सूत्र यौगिकों में वर्तमान तत्वों के संकेतों से निर्मित होते हैं। उदाहरणार्थ, सोडियम क्लोराइड का सूत्र NaCl है जिसमें सोडियम तथा क्लोरीन परमाणुओं की संख्या समान है। जब यौगिक में विभिन्न तत्वों के परमाणुओं की संख्या बराबर नहीं होती तो उनके अनुपात को उपलिपि द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। यथा, H_2O जल का सूत्र है, जिसके एक अणु में दो हाइड्रोजन परमाणु तथा एक आक्सिजन परमाणु हैं (सूत्रों में उपलिपि 1 नहीं लिखी जाती)।

यदि किसी पदार्थ की वास्तविक आणविक संरचना ज्ञात हो तो उसे सूत्र द्वारा व्यक्त करना उचित है। हाइड्रोजन परऑक्साइड, हाइड्रोजन तथा ऑक्सिजन का एक यौगिक है जो पानी से भिन्न है क्योंकि उसके एक अणु में दो हाइड्रोजन परमाणु तथा दो आक्सिजन परमाणु होते हैं। हाइड्रोजन परऑक्साइड का सूत्र H_2O_2 है, HO नहीं। इसी प्रकार नैप्थलीन का सूत्र (चित्र 2.8) $C_{10}H_8$ हैं, C_5H_4 नहीं क्योंकि प्रत्येक अणु में दस कार्बन परमाणु तथा आठ हाइड्रोजन परमाणु होते हैं।

कभी-कभी सूत्र में कोष्ठकों का प्रयोग यह दिखाने के लिये होता है कि अणु या क्रिस्टल में परमाणु किस प्रकार वर्गीकृत हैं। कोष्ठकों के साथ उपलिपि का प्रयोग कोष्ठकों के भीतर के प्रत्येक संकेत के लिये लागू होता है। उदाहरणार्थ $Ca(OH)_2$ सूत्र से एक कैलसियम परमाणु, दो आक्सिजन परमाणुओं तथा दो हाइड्रोजन परमाणुओं का बोध होता है। साथ ही, किसी संकेत समूह के पूर्व कोई संख्या भी आ सकती है। यह गुणांक का काम करती है। उदाहरणार्थ सुहागा, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ जिसमें दो सोडियम परमाणु, चार बोरन तथा सात आक्सिजन के परमाणुओं के अतिरिक्त जल के दस अणु (बीस परमाणु हाइड्रोजन तथा दस परमाणु आक्सिजन के) हैं।

यौगिकों में परमाणविक अनुपात

सोडियम क्लोराइड के क्रिस्टल में दो भिन्न-भिन्न प्रकार के परमाणु होते हैं जो नियमित ढंग से व्यवस्थित होते हैं (चित्र 4.2, दाईं ओर)। इसमें छोटे परमाणु सोडियम के और

चित्र 4.2 बाईं ओर, क्लोरीन गैस के अणु (Cl_2) तथा धात्विक सोडियम प्रदर्शित हैं जब कि दाईं ओर रासायनिक अभिक्रिया के अनन्तर सामान्य लवण अर्थात सोडियम क्लोराइड निर्मित होते दिखाया गया हैं।

बड़े क्लोरीन के हैं। यदि इस प्रतिरूप की आवृति हो तो प्रदर्शित पृष्ठस्तरों में दोनों प्रकार के परमाणुओं की संख्या समान होती है। ये स्तर सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल के घनीय फलक हैं।

ठोस सोडियम क्लोराइड में सोडियम तथा क्लोरीन परमाणुओं का अनुपात क्रिस्टल संरचना के अनुसार 1:1 पर स्थायी है और इसी प्रकार सोडियम क्लोराइड गैस में गैस अणु की संरचना जिसमें एक सोडियम परमाणु तथा एक क्लोरीन परमाणु होता है, के अनुसार यह अनुपात 1:1 ही है। इसी प्रकार जल अणु की संरचना के आधार पर जल में हाइड्रोजन परमाणुओं तथा आक्सिजन परमाणुओं में 2:1 का स्थिर अनुपात होता है। **क्रिस्टलों तथा अणुओं की निश्चित संरचना के कारण ही सामान्यतः पदार्थों में तत्वों का एक निश्चित परमाणविक अनुपात होता है।**

अभ्यास

4.3 एथिल ऐल्कोहल का सूत्र C_2H_5OH है। इस यौगिक में कौन कौन से तत्व वर्तमान हैं? इस यौगिक के एक अणु में प्रत्येक तत्व के कितने परमाणु हैं?

4.4 चित्र 4.2 में प्रदर्शित सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल के रेखाचित्र में परमाणुओं के अग्र पृष्ठ में चार सोडियम परमाणु तथा पाँच क्लोरीन परमाणु हैं। यदि यह पृष्ठ अत्यन्त दीर्घ हो (मान लें कि कोर पर 1000 परमाणु होते) तो यह दिखाइये कि सोडियम तथा क्लोरीन परमाणुओं की संख्या में 4:5 न होकर 1:1

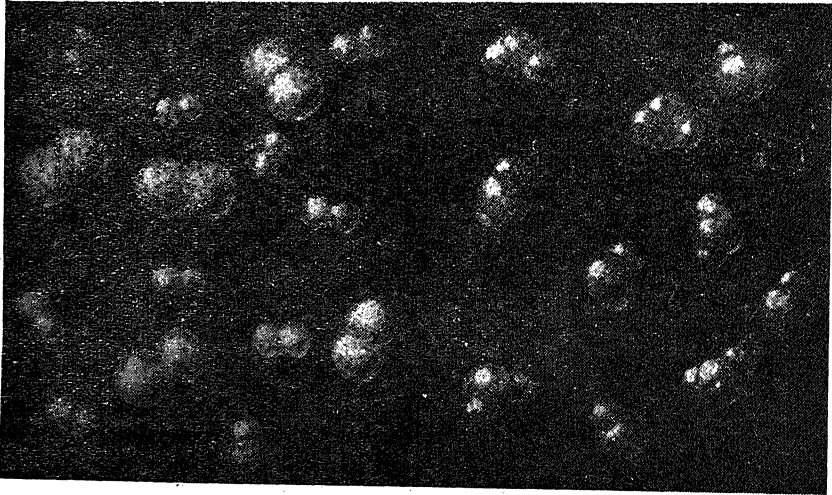
के निटकवर्ती अनुपात होगा (इसे ध्यान में रखें कि प्रत्येक पंक्ति में पहले सोडियम परमाणु हैं फिर क्लोरीन परमाणु)।

4.5 नाइट्रिक अम्ल का सूत्र लिखिये। यह ज्ञात है कि इसके एक अणु में एक हाइड्रोजन, एक नाइट्रोजन तथा तीन आक्सिजन के परमाणु हैं।

4–4 रासायनिक अभिक्रियाओं की परमाणविक एवं आणविक प्रकृति

अध्याय 1 में यह संकेत किया गया था कि रासायनिक अभिक्रिया एक ऐसा प्रक्रम है जिसमें कुछ पदार्थ (अभिकारक) दूसरे पदार्थों (अभिक्रियाफलों) में परिणित हो जाते हैं। अब हम परमाणु सिद्धान्त के आधार पर रासायनिक अभिक्रियाओं की विवेचना करेंगे।

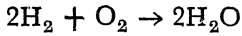
रासायनिक अभिक्रिया के समय परमाणुओं की पुनर्व्यवस्था होती है। उदाहरण के लिये हम सोडियम और क्लोरीन की अभिक्रिया पर पुनः विचार करते हैं जिससे सोडियम क्लोराइड बनता है। सोडियम धातु में सोडियम परमाणु होते हैं जो अध्याय 2 में वर्णित ताम्र की ही भाँति नियमित संरचना के रूप में व्यवस्थित होते हैं किन्तु उसके बिल्कुल समान नहीं होते। क्लोरीन गैस में अणु होते हैं, जिन्हें चित्र 4.2 में दिखाया गया है। सोडियम तथा क्लोरीन की अभिक्रिया के समय धातु के सोडियम परमाणु एक दूसरे से पृथक् हो जाते हैं और क्लोरीन अणु के दो क्लोरीन परमाणु भी पृथक् पृथक् हो जाते हैं। तब सोडियम तथा क्लोरीन के परमाणु स्वयमेव नवीन संरचना के रूप में पुनः व्यवस्थित होने लगते हैं जिसमें दोनों प्रकार के परमाणु एकान्तरित होते हैं जैसा चित्र 4.2 के दाईं ओर दिखाया गया है। सोडियम तथा क्लोरीन परमाणुओं की इस व्यवस्था से एक नवीन पदार्थ, सोडियम क्लोराइड, बनता है जो रासायनिक अभिक्रिया के अन्तर्गत निर्मित हो चुका होता है।

हाइड्रोजन गैस में H_2 अणु होते हैं। आक्सिजन में भी O_2 अणु होते हैं। यदि दो पलिघ, जिनमें से एक में हाइड्रोजन तथा दूसरे में आक्सिजन हो, एक दूसरे से मिला दिये जायँ

चित्र 4.3 बाईं ओर एक गैस प्रदर्शित है जिसमें हाइड्रोजन अणु (H_2) तथा आक्सिजन अणु (O_2) है। दाईं ओर वही प्रणाली है। इसमें रासायनिक अभिक्रिया के अनन्तर जल अणु, H_2O बनते हैं।

तो दोनों गैसें शान्तिपूर्वक परस्पर संयोग करके एक गैसीय मिश्रण बनाती हैं। (चित्र 4.3 का बाँयाँ भाग)। किन्तु यदि इस गैसीय मिश्रण को ज्वाला के सम्पर्क में लाया जाय तो तीव्र विस्फोट होता है और बाद में जल की उपस्थिति प्रदर्शित की जा सकती है। यह विस्फोट आक्सिजन तथा हाइड्रोजन के संयोग का प्रतिफल है जिसमें एक नवीन पदार्थ, जल, बनता है (चित्र 4.3 दाईं ओर) और ऊष्मा तथा प्रकाश उत्सर्जित होते हैं। विस्फोट के समय (जो अत्यन्त तीव्र रासायनिक क्रिया है) हाइड्रोजन तथा आक्सिजन के अणु परमाणुओं में छिन्न होते हैं और प्रत्येक आक्सिजन परमाणु के साथ दो हाइड्रोजन परमाणु संलग्न हो जाते हैं जिससे एक अणु जल, H_2O, बनता है।

4–5 रासायनिक अभिक्रिया के समीकरण का सन्तुलन

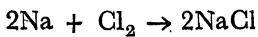
हाइड्रोजन तथा आक्सिजन से जल निर्माण की रासायनिक अभिक्रिया को निम्न समीकरण द्वारा प्रदर्शित करते हैं :—

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

इस समीकरण के बाईं ओर हाइड्रोजन के लिये H_2 सूत्र तथा आक्सिजन के लिये O_2 सूत्र प्रयुक्त हुए हैं और दाहिनी ओर जल के लिये H_2O सूत्र। किन्तु इस समीकरण को अंकित की गई संख्याओं के बिना लिखना ठीक न होगा क्योंकि सूत्रों का प्रयोग परमाणुओं की सापेक्ष संख्याओं को सूचित करने तथा रासायनिक अभिक्रिया के अभिकारकों एवं अभिक्रियाफलों को वर्णित करने के लिए होता है। जल के अणु में हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या आक्सिजन परमाणुओं से दूनी होती है अतः समीकरण से यह ज्ञात होना चाहिये कि अभिक्रिया में आक्सिजन परमाणुओं की अपेक्षा दुगुने हाइड्रोजन परमाणुओं की आवश्यकता होगी। हाइड्रोजन अणु के पूर्व गुणांक के रूप में 2 रखने से इसकी पूर्ति हो सकती है। यदि चार हाइड्रोजन परमाणु (दो अणु) तथा दो आक्सिजन परमाणु अभिक्रिया करें तो दो अणु जल बनता है। इसको जल के सूत्र के पूर्व गुणांक के रूप में 2 रखकर व्यक्त किया जाता है।

$2H_2$ पद में गुणांक 2 से यह अर्थ निकलता है कि अभिक्रिया में हाइड्रोजन के दो अणु या चार परमाणु साथ-साथ भाग लेते हैं। $2H_2O$ पद में गुणांक 2 से पूरे H_2O सूत्र में गुणा हो जाता है अर्थात् $2H_2O$ का अर्थ है दो अणु H_2O (चार हाइड्रोजन परमाणु तथा दो आक्सिजन परमाणु)। ध्यान रहे कि गणित में प्रयुक्त समानता के चिन्ह के स्थान पर रासायनिक समीकरण में तीर चिन्ह का प्रयोग होता है।

फलतः रासायनिक अभिक्रिया को प्रदर्शित करने वाले समीकरण को **समीकरण के सन्तुलन** द्वारा ठीक-ठीक लिखा जा सकता है। इसे प्राप्त करने के लिये अभिकारकों तथा अभिक्रियाफलों के शुद्ध सूत्रों के पूर्व ऐसे संख्यक-गुणांकों को प्रविष्ट किया जाता है जिससे समीकरण के बाईं तथा दाईं ओर के प्रत्येक तत्व के परमाणुओं की संख्या एक समान हो जाय।

सोडियम तथा क्लोरीन से सोडियम क्लोराइड बनने की क्रिया को प्रदर्शित करने वाले समीकरण को सरलतापूर्वक निम्न प्रकार लिखा जा सकता है :—

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$$

प्रत्येक रासायनिक समीकरण को लिखने के बाद उसकी पुष्टि कर लेना अच्छा होता है जिससे यह पता लग जाय कि वह प्रत्येक तत्व के परमाणुओं की अविनाशिता के नियम का पालन करता है।

अभ्यास

4.6 (क) जल के 100 अणुओं में हाइड्रोजन परमाणुओं तथा आक्सिजन परमाणुओं की सख्या क्या होगी ?

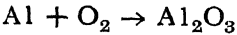
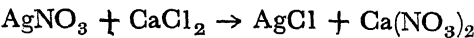
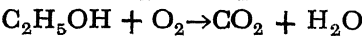
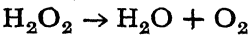
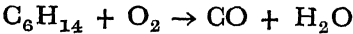
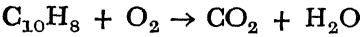
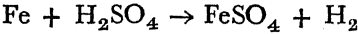
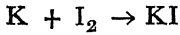
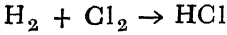
(ख) जल के 100 अणुओं के निर्माण में हाइड्रोजन तथा आक्सिजन के कितने-कितने अणुओं की आवश्यकता पड़ेगी ?

(ग) 100 H_2O अभिक्रियाफल वाली अभिक्रिया का समीकरण लिखिये।

(घ) इस समीकरण को तीनों पदों के गुणांकों के महत्तम समापवर्त से भाग देकर इसे सरलतम रूप में लिखिए।

4.7 हाइड्रोजन परऑक्साइड, H_2O_2, सरलता से जल तथा आक्सिजन में अपघटित हो जाता है। इस अभिक्रिया का संतुलित समीकरण लिखें।

4.8 निम्न समीकरणों को सन्तुलित करें (सूत्र ठीक हैं)—

$H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$
$K + I_2 \rightarrow KI$
$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$
$C_{10}H_8 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
$C_6H_{14} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
$C_6H_{14} + O_2 \rightarrow CO + H_2O$
$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$
$C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
$AgNO_3 + CaCl_2 \rightarrow AgCl + Ca(NO_3)_2$
$Al + O_2 \rightarrow Al_2O_3$

4–6 तत्वों तथा यौगिकों के रासायनिक गुणधर्मों में अन्तर

पदार्थों में केवल एक ही प्रकार के परमाणु हैं या दो या दो से अधिक प्रकार के, इसके प्रत्यक्ष रीति से निश्चयन करने की उपलब्ध विधियाँ अत्यन्त अर्वाचीन हैं।

कल्पनावादी रूसी कवि तथा रसायनज्ञ एम० वी० लोमोनोसोब (1711-1765) ने द्रव्य की प्रकृति के सम्बन्ध में सन् 1741 में जो विचार प्रकाशित किये, तब से 200 वर्ष बाद तक और विशेषत: 1789 ई० से, जब लव्वाजिए ने इसी प्रकार की स्पष्ट विवेचना द्वारा अपने रसायनज्ञ साथियों को विश्वस्त कर दिया। पदार्थों का वर्गीकरण रासायनिक अभिक्रियाओं के आधार पर तत्वों या यौगिकों में होता रहा है जिसका संक्षिप्त वर्णन अध्याय 1 में किया जा चुका है। पदार्थ की यौगिक प्रकृति का प्रमाण उसे दो या अधिक पदार्थों में अपघटित करके प्राप्त किया जाता अन्यथा इसके अभाव में पदार्थ को तत्व माना जाता था।

किसी पदार्थ की यौगिक प्रकृति को जानने के लिये दो रासायनिक परीक्षण हैं :

प्रथम : यदि पदार्थ को अपघटित करने से दो या अधिक पदार्थ* अभिक्रियाफल के रूप में प्राप्त हों तो मूल पदार्थ एक यौगिक होगा। उदाहरणार्थ, गले हुये लवण में विद्युत् धारा

* यहाँ यह कल्पना की गई है कि विभिन्न अभिक्रियाफल मूलतः पृथक् हैं और उनमें समान परमाणु नहीं हैं (यथा, आक्सिजन तथा ओज़ोन में, अध्याय ६)।

प्रवाहित करके उसे सोडियम तथा क्लोरीन में पूर्णतः अपघटित किया जा सकता है अतः वह एक यौगिक है। इसी प्रकार गरम करने मात्र से मरक्यूरिक आक्साइड, HgO, पारद तथा आक्सिजन में अपघटित हो जाता है अतः यह एक यौगिक है।

किसी पदार्थ की यौगिक प्रकृति को बताने वाला द्वितीय परीक्षण इस प्रकार है :

यदि दो या अधिक पदार्थ अभिक्रिया करके केवल एक अभिक्रिया फल बनावें तो यौगिक है। इस प्रकार सोडियम तथा क्लोरीन की समुचित सापेक्ष मात्राएँ पूर्णरूप से अभिकृत होकर सामान्य लवण बनावेंगी अतः सामान्य लवण एक यौगिक हुआ। हाइड्रोजन तथा आक्सिजन के उचित अनुपातों के विस्फोट से केवल एक पदार्थ, जल, उत्पन्न होगा अतः जल भी एक यौगिक है।

यह ध्यान देने योग्य रोचक बात है कि **जब तक नवीन भौतिक विधियाँ विशेषकर एक्स-किरण विधि (अनुभाग 4.8) ज्ञात नहीं हुई, तब तक किसी पदार्थ को ठीक से तत्व सिद्ध कर पाना कठिन काम था।** रसायन विज्ञान की प्रारम्भिक अवस्था में कोई भी पदार्थ तब तक तत्व ही माना जाता था जब तक उसके यौगिक सिद्ध करने वाली कोई अभिक्रिया ज्ञात न हो जाय। इसीलिये प्रारम्भ में कुछ त्रुटियाँ भी हुई—चूना (CaO, कैलसियम ऑक्साइड) तब तक तत्व ही माना गया जब तक कि 1808 ई० में सर हम्फ्री डैवी ने इसे अपचित करके कैलसियम धातु प्राप्त नहीं कर ली। इसी प्रकार यूरेनिम डाइऑक्साइड, UO_2, भी 1789 ई० से 1841 ई० तक तत्व माना जाता रहा। फिर भी सन् 1900 तक जितने तत्व इस समय ज्ञात हैं उनमें से कुछ ही तत्वों के अतिरिक्त प्रायः सभी तत्व पहचाने तथा ठीक ढंग से परीक्षित हो चुके थे।

पदार्थों के वर्गीकरण की रासायनिक विधि युक्तियुक्त तर्क का अच्छा उदाहरण है। एकाकी-प्रयोग जिससे कोई पदार्थ दो या अधिक पदार्थों में अपघटित हो सके अथवा इन पदार्थों से ही वह निर्मित हो सके, उस पदार्थ को यौगिक सिद्ध करता है। ऐसे निष्कर्ष से बचकर निकला नहीं जा सकता। किन्तु ऐसे प्रयोग के **असफल** होने से यह भी **नहीं सिद्ध** होता कि वह पदार्थ तत्व ही है। निस्संदेह इस प्रकार एक नहीं अनेक परीक्षणों से यह सिद्ध कर पाना दुष्कर है कि कोई पदार्थ तत्व ही है। यदि विपक्ष में कोई प्रमाण नहीं मिलता तो इसे तत्व मानना सुविधा-जनक हो सकता है किन्तु यदि ऐसा किया जाता है तो यह नहीं भूल जाना चाहिये कि यह कल्पना निश्चित रूप से सत्य ही होगी।

वर्तमान शताब्दी में आकर ही परमाणुओं के अध्ययन की शक्तिशाली विधियों की खोज हो जाने पर वैज्ञानिकों को यह निश्चय हो सका कि द्रव्य के जिन रूपों को तत्व कहते हैं, वास्तव में वे तत्व ही हैं और उनमें से एक भी यौगिक नहीं है।

4–7 रेडियोऐक्टिवता तथा तत्वांतरण पर टिप्पणी

विज्ञान के रूप में रसायन के विकास के पूर्व शताब्दियों तक कीमियागर तत्वांतरण प्राप्त करने, विशेषतः पारस पत्थर द्वारा पारे को स्वर्ण में परिवर्तन करने, का अथक प्रयास करते रहे। लेकिन जैसे-जैसे वैज्ञानिक रसायन विकसित हुआ, अन्वेषक तत्वांतरण की सफलता से चकित नहीं हुये और यह धारणा दृढ़ होने लगी कि एक तत्व का दूसरे में तत्वांतरण दुस्साध्य है एवं परमाणु अपरिवर्तनीय एवं अविनाशी हैं।

1896 ई० में हेनरी बेकेरल ने रेडियोऐक्टिवता की तथा पियरे एवं मैरी क्यूरी ने रेडियम की खोज की। इसके तुरन्त बाद यह मान्य हुआ कि एक तत्व के परमाणुओं का दूसरे तत्व के परमाणुओं में **तत्क्षण परिवर्तन रेडियोऐक्टिव परिवर्तनों के कारण होता है।** तब

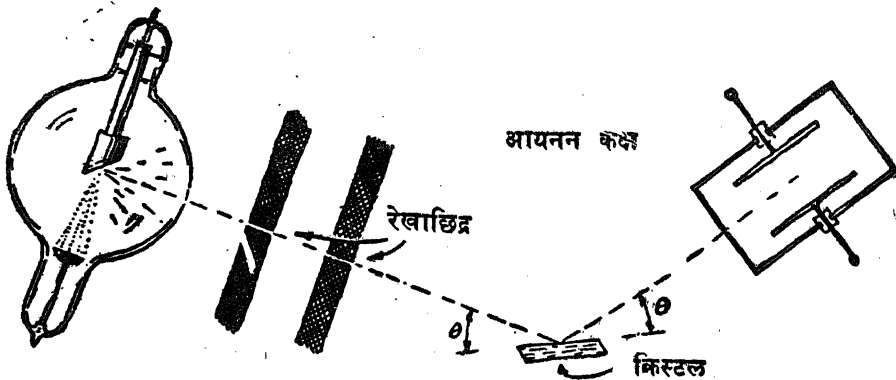
तत्व की परिभाषा को बदलना आवश्यक हो गया और यह कह कर इसकी पूर्ति की गई कि **कृत्रिम साधनों** के द्वारा एक तत्व किसी दूसरे तत्व में परिवर्तित नहीं किया जा सकता।

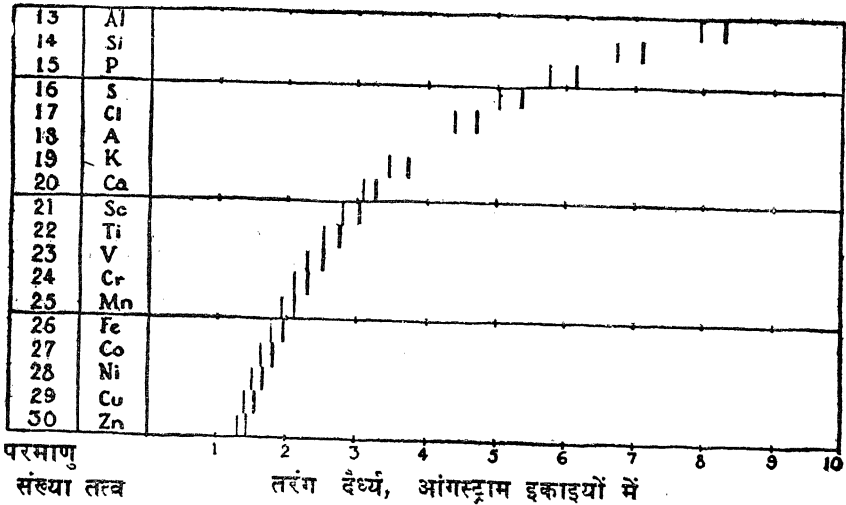
अब तत्व की इस परिभाषा को भी बदलकर दूसरी परिभाषा देना आवश्यक हो गया है। इंगलैंड में कैम्ब्रिज स्थित कैवेंडिश प्रयोगशाला में जहाँ रेडियोऐक्टिवता का अध्ययन हो रहा था, सन् 1919 में लार्ड रथरफोर्ड तथा उसके सहयोगियों ने यह सूचना दी कि वे नाइट्रोजन को तीव्र गति के ऐल्फा कणों से जो रेडियम द्वारा उत्सर्जित होते हैं, बममारी करके नाइट्रोजन परमाणुओं को आक्सिजन परमाणुओं में परिवर्तित करने में सफल हुये हैं। नाइट्रोजन के नाभिक, (जिनमें $+7e$ आवेश होता है) और ऐल्फा कण (हीलियम नाभिक) (जिनमें $+2e$ आवेश होता है) परस्पर क्रिया करके आक्सिजन नाभिक (जिस पर $+8e$ आवेश होता है) तथा एक प्रोटान (जिस पर $+e$ आवेश होता है), उत्पन्न करते हैं।

कृत्रिम रेडियोऐक्टिवता के क्षेत्र में सन् 1930 से प्रचुर उन्नति हुई है और आजकल भौतिकी के इस क्षेत्र में काफी शोध हो रही है। प्रायः प्रत्येक तत्व को तीव्र गति से चक्कर करने वाले कणों की बममारी से रेडियोऐक्टिव और दूसरे तत्वों में परिवर्तित किया जा चुका है एवं परमाणविक नाभिकों के गुणधर्मों के विषय में पर्याप्त सूचना एकत्रित की जा रही है।

इन अनुसन्धानों से पुनः यह आवश्यकता हुई कि तत्व के प्रति अपनी धारणा को हम बदलें। अब यह कहा जाता है कि सामान्य रासायनिक विधि से एक तत्व का दूसरे तत्व में तत्वांतरण नहीं हो सकता। यदि अर्वाचीन वर्षों में परमाणुओं की संरचना एवं उनके गुणधर्मों के सम्बन्ध में हमारे ज्ञान की अभिवृद्धि न हुई होती तो इन नवीन घटनाओं की खोज के कारण पदार्थों को प्राथमिक पदार्थ तथा यौगिकों में वर्गीकृत करने की वैधता पर भ्रम फैल जाता।

4-8 मोज़ले का प्रयोग

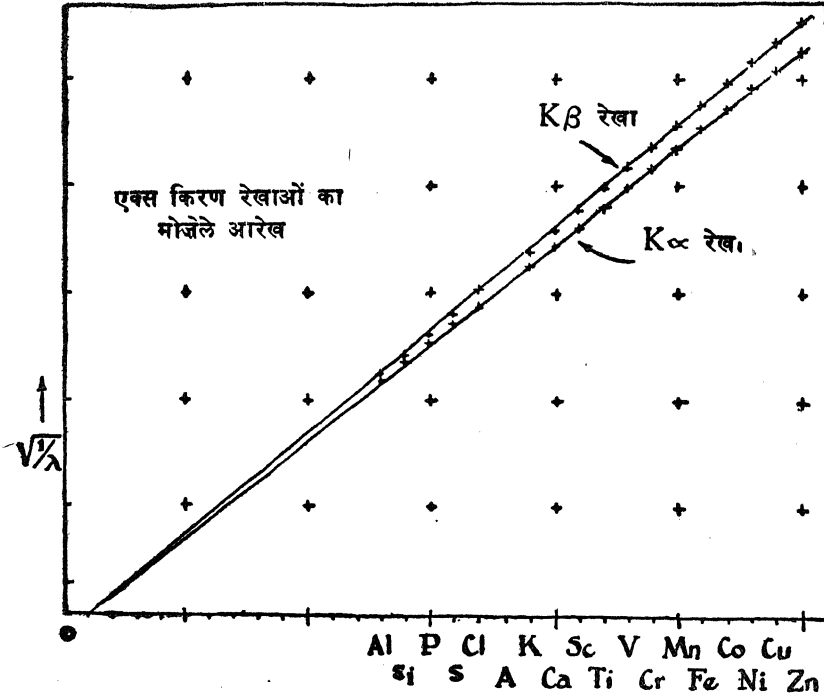
अनुभाग 4.1 में यह कहा जा चुका है कि मोज़ले ने तत्वों की परमाणु संख्याओं का निश्चयन एक्स-किरण नलिका में रखे तत्व के द्वारा उत्सर्जित एक्स-किरणों के अध्ययन के द्वारा किया। चित्र 4.4 में प्रदर्शित उपकरण के द्वारा मोज़ले के प्रयोग को दोहराया जा सकता है। इस चित्र में एक्स- किरण नली को बाईं ओर प्रदर्शित किया गया है। नलीं के पेंदी के निकट से एक प्याले से इलेक्ट्रान बाहर निकलकर नली के दोनों सिरों पर व्यवहृत विद्युत विभव (कई हजार वोल्ट) द्वारा गतिमान हो जाते हैं और लक्ष्य पर आघात करते हैं, जो नली के मध्य में

चित्र 4.4 क्रिस्टलों द्वारा एक्स किरणों के विवर्तन की खोज के लिये प्रयुक्त ब्रैग की आयनन-कक्ष विधि।

स्थित है। जब लक्ष्य के परमाणु तीव्रगामी इलेक्ट्रानों द्वारा प्रहरित होते हैं तो उनसे एक्स-किरणें उत्सर्जित होती हैं।

चित्र 4.5 तत्वों की श्रेणी के लिये एक्स-किरण उत्सर्जन रेखाओं के तरंगदैर्ध्यों में नियमित परिवर्तन को प्रदर्शित करने वाला आरेख।

जिस तत्व का परीक्षण करना होता है उसे एक्स-किरण के लक्ष्य पर रख दिया जाता है और जब इलेक्ट्रान की बममारी से इसमें से एक्स-किरणें उत्सर्जित होती हैं तो सर विलियम ब्रैग (1862-1942) तथा उनके पुत्र सर लारेंस ब्रैग (जन्म 1890) के द्वारा सन् 1913 में विकसित विधि से उनका विश्लेषण कर लिया जाता है। इस विधि में रेखा छिद्र-युग्म द्वारा एक्स-किरणों का किरणपुंज प्राप्त किया जाता है, फिर एक्स किरणों के पुंज को क्रिस्टल फलक से परावर्तित करके, (जैसा चित्र 4.4 में दिखाया गया है) और परावर्तित किरणपुंज की स्थिति को या तो आयनन प्रकोष्ठ (जिसमें एक्स किरणों द्वारा कोई भी गैस विद्युत्चालक बन जाती है) के प्रयोग से (चित्र में प्रदर्शित है) या फोटोग्राफी प्लेट के प्रयोग द्वारा निश्चित किया जाता है।

यह ज्ञात किया गया है कि एक्स-किरण नली से उत्पन्न एक्स-किरणों में निश्चित तरंग दैर्ध्य की रेखाएँ होती हैं जो एक्स किरण नली के लक्ष्य पदार्थ के अभिलक्षण के कारण उत्पन्न होती हैं। मोज़ले ने कई तत्वों के द्वारा उत्पन्न तरंग दैर्ध्यों की माप की और यह ज्ञात किया कि वे एक निश्चित क्रम से बदलती हैं। चित्र 4.5 में ऐल्यूमिनियम से जिंक तक के (आर्गन के अतिरिक्त) कई तत्वों की दो प्रमुख एक्स-किरण रेखाओं के तरंग दैर्ध्य प्रदर्शित किये गये हैं।

इन तरंग दैर्ध्यों की नियमितता को स्पष्टतः प्रदर्शित करने के लिये दो एक्स किरण रेखाओं के तरंग दैर्ध्य के उत्क्रमों के वर्गमूल को उचित क्रम में वर्गीकृत विभिन्न तत्वों के विपक्ष में आलेखित किया जाता है। इस प्रकार के लेखाचित्र में, जिसे मोज़ले आरेख कहते हैं,

एक निश्चित एक्स-किरण रेखा के बिन्दु एक सरल रेखा में स्थित होते हैं। चित्र 4.6 में ऐल्यूमिनियम से जिंक तक के तत्वों के मोज़ले आरेख प्रदर्शित हैं। इस प्रकार के आरेख

चित्र 4.6 एक्स किरण की Kα तथा Kβ रेखाओं के तरंगदैर्ध्यों के वर्गमूल के उत्क्रम को आवर्त सारणी में तत्वों के क्रम के विपक्ष में आलेखित करने से प्राप्त लेखाचित्र। यह लेखा चित्र, जिसे मोज़ले आरेख कहते हैं, मोज़ले द्वारा तत्वों की परमाणु संख्याएँ निश्चित करने के लिये प्रयुक्त किया गया।

की सहायता से मोज़ले ने अत्यन्त सरलता से तत्वों की वास्तविक परमाणु संख्याएँ निर्धारित कीं।

इस अध्याय में प्रयुक्त विचार एवं पारिभाषिक शब्द

तत्व—समान परमाणु संख्या वाले परमाणुओं के द्वारा प्रदर्शित द्रव्य का प्रकार।

परमाणु संख्या—परमाणु के नाभिक में धनात्मक विद्युत् आवेश की मात्रा (इलेक्ट्रान के समान आवेश की इकाइयों में)।

प्राथमिक पदार्थ—पदार्थ जिसमें केवल एक ही प्रकार के परमाणु हों।

यौगिक—पदार्थ जिसमें दो या दो से अधिक प्रकार के परमाणु एक निश्चित अनुपात में हों।

समस्थानिक।

101 तत्व, उनके नाम तथा संकेत।
तत्वों का वितरण।
रासायनिक सूत्र
रासायनिक अभिक्रियाएँ, उनकी परमाणविक एवं आणविक प्रकृति।
समीकरणों को सन्तुलित करना।
तत्वों तथा यौगिकों के रासायनिक गुणधर्मों में अन्तर।
रेडियोऐक्टिवता तथा तत्वांतरण।
मोज़ले का प्रयोग, परमाणु संख्याओं के मान निर्धारण।

अभ्यास

4.9 परमाणु संख्या की परिभाषा लिखिये। परमाणुओं की दृष्टि से प्राथमिक पदार्थ की परिभाषा कीजिये।

4.10 एक ऐसे रासायनिक प्रयोग का वर्णन कीजिए जिससे यह सिद्ध हो जाय कि जल एक तत्व नहीं है। क्या आप लोह के तत्व होने का रासायनिक प्रमाण दे सकते हैं?

4.11 जब शर्करा को गरम करते हैं तो जल बाष्प बाहर निकल जाती है और एक काला अवशेष, कार्बन, बच रहता है। क्या इस प्रयोग से यह भलीभाँति सिद्ध होता है कि शर्करा तत्व नहीं है?

4.12 रासायनिक संकेत तथा रासायनिक सूत्र की परिभाषा दीजिये। सूत्र के प्रत्येक अक्षर या संख्या का प्रयोजन लिखिये।

4.13 अपने शब्दों में रासायनिक अभिक्रिया की परिभाषा लिखिये।

4.14 रासायनिक अभिक्रियाओं के निम्न समीकरणों को सन्तुलित कीजिए :

$Fe + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$
$H_2 + N_2 \rightarrow NH_3$
$HgO \rightarrow Hg + O_2$
$CO + O_2 \rightarrow CO_2$
$C_{12}H_{22}O_{11} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$
$KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$
$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$
$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$

4.15 सन् 1896 ई० में रेडियोऐक्टिवता की खोज से तत्व की परिभाषा में क्या प्रभाव पड़ा?

4.16 उस तत्व की परमाणु संख्या तथा सन्निकट परमाणु भार क्या होगा जिसके नाभिक में 79 प्रोटान तथा ११८ न्यूट्रान हों? सारणी 4.1 की सहायता से इस तत्व की पहचान कीजिये।

4.17 क्लोरीन के 35 द्रव्यमान वाले समस्थानिक के नाभिक में कितने प्रोटान तथा न्यूट्रान होंगे? क्लोरीन के 37 द्रव्यमान वाले समस्थानिक में इनकी क्या संख्या होगी? प्लुटोनियम के समस्थानिक में, जिसका द्रव्यमान 239 है, ये संख्याएँ क्या क्या होंगी?

संदर्भ ग्रंथ :

एफ० शेरवुड टेलर कृत The Alchemists, हेनरी शुमैन, 1948।

जे० न्यूटन फ्रेण्ड कृत Man and the Chemical Elements,
चार्ल्स ग्रिफिन एण्ड कम्पनी, लन्दन, 1951।

साथ ही अध्याय 1 के अन्त में दी हुई ग्रंथ सूची, विशेषत: मैरी ई० वीक्स कृत
[Discovery of Elements.]

५

रासायनिक तत्व, आवर्त सारणी तथा परमाणुओं की इलेक्ट्रानीय सरंचना

101 ज्ञात तत्वों में से कुछ तो ऐसे हैं, जिनसे सभी परिचित हैं और कुछ ऐसे हैं जो दुर्लभ हैं। कमरे के ताप पर कुछ प्राथमिक पदार्थ गैस के रूप में, कुछ द्रव के रूप में तथा कुछ ठोस के रूप में हैं।* इनके गुणधर्मों में तथा इनसे जो यौगिक बनते हैं उनकी प्रकृति में बड़ी विभिन्नता पाई जाती है। फलतः रसायन का अध्ययन सीधा सादा या सरल नहीं है और सामान्य रसायन का वास्तविक अर्थ में व्यापक ज्ञान प्राप्त करने के लिये अनेक तथ्यों को जानना आवश्यक है।

रसायन के तथ्यों को किसी एकीकरण सिद्धान्त के द्वारा पूर्णतः समन्वित नहीं किया जा सकता। फिर भी, रासायनिक सिद्धान्तों के विकास से छात्रों को बड़ी सहायता मिल सकती है और अब वे पदार्थों की अभिक्रियाओं एवं उनके गुणधर्मों को कुछ सिद्धान्तों के साथ सम्बन्धित करके उनके स्मरण करने के गुरुतर कार्य को सुगम बना सकते हैं। उदाहरण के रूप में परमाणु संरचना† का सिद्धान्त (जिसकी विवेचना पूर्ववर्ती अध्यायों में हो चुकी है) एवं आवर्त नियम (जिस पर आगे विचार होगा) के नाम लिये जा सकते हैं।

* 0^0 से० तथा 1 वायु० पर जो तत्व गैस रूप में पाये जाते हैं वे इस प्रकार हैं—हाइड्रोजन, हीलियम, नाइट्रोजन, आक्सिजन, फ्लुओरीन, निओन, क्लोरीन, आर्गन, क्रिपटान, जीनान तथा रेडान। ब्रोमीन तथा पारद ही ऐसे तत्व हैं जो मानक अवस्थाओं में द्रव रूप में होते हैं।

† स्मरण रहे कि परमाणु तीन प्रकार के कणों से बने होते हैं—प्रोटान, न्यूट्रान तथा इलेक्ट्रान। परमाणु का नाभिक प्रोटानों तथा न्यूट्रानों से बना होता है। प्रोटान की संख्या पर विद्युत आवेश निर्भर करता है और प्रोटान तथा न्यूट्रान की संयुक्त संख्या पर भार निर्भर करता है। नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रानों की संख्या इसके प्रोटानों की संख्या के बराबर होती है।

5–1 आवर्त नियम

आवर्त नियम केवल यह बताता है रासायनिक तत्वों के गुणधर्म स्वेच्छ नहीं किन्तु वे परमाणु की संरचना पर निर्भर करते हैं और परमाणु संख्या के साथ व्यवस्थित रीति से परिवर्तित होते हैं। महत्वपूर्ण बात यह है कि इस निर्भरता में अपरिष्कृत आवर्तता होती है जिसमें विशिष्ट गुणधर्मों की पुनरावृत्ति होती है।

उदाहरणार्थ, 2, 10, 18, 36, 54 तथा 86 परमाणु संख्या वाले सभी तत्व रासायनिक रूप से अक्रिय गैसें हैं। इसी प्रकार एक से अधिक परमाणु संख्यक सभी तत्व, यथा 3, 11, 19, 37, 55 तथा 87 हल्की धातुएँ हैं और रासायनिक रूप से अत्यन्त सक्रिय हैं। लिथियम (3), सोडियम (11), पोटैसियम (19), रूबिडियम (37), सीज़ियम (55), तथा फ्रैंसियम (87), ये छः तत्व क्लोरीन के साथ अभिक्रिया करके रंगविहीन यौगिक बनाते हैं जो घनों के आकार में क्रिस्टलित होते हैं और विदर प्रदर्शित करते हैं। इन लवणों के रासायनिक सूत्र एक-समान हैं :—LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl तथा FrCl। इन छः धातुओं के अन्य यौगिकों के संघटन तथा उनके गुणधर्म भी समान होंगे किन्तु दूसरे तत्वों से भिन्न।*

तदनुसार गुणधर्मों की तुलना तत्वों की परमाणु संख्याओं से करने पर यह सूचित होता है कि हाइड्रोजन तथा हीलियम ये प्रथम दो तत्व जो एक **अत्यन्त लघु आवर्त** बनाते हैं (आवर्त, Period शब्द का प्रयोग तत्वों के क्रम के लिये होता है), उनके पश्चात आठ तत्वों का **प्रथम लघु आवर्त** (जिसमें हीलियम, परमाणु संख्या 2 से लेकर निआन, परमाणु संख्या 10 तक हैं) है, फिर आठ तत्वों का (आर्गन, 18 तक) **दूसरा लघु आवर्त**, फिर 18 तत्वों का (क्रिपटान, 36 तक) **प्रथम दीर्घ आवर्त**, फिर 18 तत्वों का (जीनान, 54 तक) **द्वितीय दीर्घ आवर्त** और अन्त में 32 तत्वों का (रेडान, 86 तक) **अत्यन्त दीर्घ आवर्त** होते हैं। यदि भविष्य में अत्यधिक उच्च परमाणु संख्या के नवीन तत्व प्रचुर संख्या में बनाये जा सके तो 32 तत्वों का एक दूसरा **अत्यन्त दीर्घ आवर्त**, होगा जिसके अन्त में 118 परमाणु संख्या की एक अक्रिय गैस होगी।

5–2 आवर्त सारणी

तत्वों की परमाणु संख्या में वृद्धि के साथ ही उनके गुणधर्मों की एक निश्चित क्रम से आवृत्ति को महत्व प्रदान करने के लिये तत्वों को एक सारणी में व्यवस्थित करना होगा। यह सारणी तत्वों की **आवर्त सारणी** या **आवर्त प्रणाली** कहलाती है। आवर्त सारणी के अनेक वैकल्पिक रूप प्रस्तावित एवं प्रयुक्त हुए हैं। इस पुस्तक में हम तत्वों तथा उनके गुणधर्मों की विवेचना के लिये सारणी 5.1 में प्रदर्शित सरल-सारणी को अधार बनावेंगे।

* वास्तव में इन तत्वों में से छठवें तत्व, फ्रैंसियम, के विषय में बहुत कम जानकारी है क्योंकि यह कुछ समय पूर्व ही खोजा गया परन्तु इसमें कोई सन्देह नहीं कि अन्य क्षारीय धातुओं की भाँति फ्रैंसियम गुणधर्मों में उनके बहुत समान होगा। यहाँ पर हम "कोई सन्देह नहीं" इसीलिये कह रहे हैं क्योंकि भूतकाल में रसायनज्ञों ने ऐसी अनेक भविष्यवाणियाँ कीं जो बाद में सत्य सिद्ध हुईं।

सारणी 5-1

समूह	
H 1	He 2

O	I	II	III	IV	V	VI	VII	O
He 2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	A 18

O	I	II	III	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII			Ib	IIb	IIIb	IV	V	VI	VII	O
A 18	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Kr 36	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Xe 54	Cs 55	Ba 56	La 57 *	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Rn 86	Fr 87	Ra 88	Ac 89 ◆	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94										

* लैथानान	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
◆ ऐक्टीनान	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	E 99	Fm 100	Mv 101		

आवर्त सारणी का विकास

रासायनिक पदार्थों का तत्वों तथा यौगिकों, इन दो वर्गों में विभाजन 18वीं शती के अन्त में पूरा किया जा चुका था। इस तथ्य को समझ पाने में काफी समय लगा कि तत्वों का वर्गीकरण आवर्त नियम के अनुसार भी किया जा सकता है। इस दिशा में प्रथम प्रयास सन् 1817 में जर्मनी के रसायनज्ञ जे० डब्लू० डोबेराइनर (1780—1849) द्वारा किया गया जिसने यह प्रदर्शित किया कि स्ट्रांशियम का संयोजन भार कैलसियम तथा बेरियम, इन दो सम्बन्धित तत्वों के संयोजन भार का मध्यमान है। कुछ वर्षों के पश्चात् उसने समान तत्वों (क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन; लिथियम, सोडियम तथा पोटैसियम) के अन्य "त्रिकों" को भी मान्यता प्रदान की।

इसके बाद अन्य रसायनज्ञों ने यह दिखाया कि तत्वों को तीन से अधिक समान तत्वों वाले समूहों में वर्गीकृत किया जा सकता है। क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन "त्रिक" में फ्लुओरीन जोड़ दिया गया और कैलसियम, बेरियम तथा स्ट्रांशियम "त्रिक" में मैगनीशियम। 1854 ई० तक आक्सिजन, गंधक, सिलीयिनम तथा टेलूरियम को एक समूह के अंतर्गत तथा नाइट्रोजन, फास्फोरस, आर्सेनिक, ऐंटीमनी, एवं बिस्मथ को दूसरे समूह में वर्गीकृत किया गया।

सन् 1862 में फ्रांसीसी रसायनज्ञ, ए० ई० बी० शांकूर्त्वा ने तत्वों को परमाणु भार (उनके परमाणुओं के भार) के अनुसार क्रमबद्ध किया। उसका ध्यान इस बात की ओर गया कि जिन तत्वों के परमाणु भारों में 16 का अन्तर है, वे कभी-कभी गुणधर्मों में समान हैं अतः उसने यह सुझाव रखा कि "तत्वों के गुणधर्म संख्याओं के गुणधर्म हैं"। सन् 1863 में अंग्रेज रसायनज्ञ जे० ए० आर० न्यूलैंड्स ने परमाणु भार के अनुसार तत्वों के वर्गीकरण की एक प्रणाली प्रस्तावित की जिसमें तत्वों को सात समूहों में बाँटा गया जिनमें से प्रत्येक समूह में सात-सात तत्व थे। उसने इस सम्बन्ध को स्वर-ग्राम के सात अन्तरालों की तुलना में **अष्टक नियम** नाम प्रदान किया। किन्तु, उसके इस प्रस्ताव की हँसी उड़ाई गई जिससे वह इसे आगे विकसित नहीं कर सका।

आवर्त सारणी के विकास में सबसे महत्वपूर्ण चरण सन् 1869 में रूसी रसायनज्ञ दमित्री आई० मेंडेलीव (1834-1907) द्वारा उठाया गया। उसने तत्वों के परमाणु भार एवं उनके रासायनिक एवं भौतिक गुणधर्मों में प्राप्य सम्बन्ध का सम्यक् अध्ययन किया। मेंडेलीव ने एक आवर्त सारणी प्रस्तावित की जिसमें 17 स्तम्भ थे और जो सामान्य रूप में आवर्त सारणी 5.1 के अनुरूप थी; केवल अन्तिम स्तम्भ लुप्त थे (जो शून्य, O के रूप में अंकित हैं। तब इन तत्वों की खोज नहीं हुई थी)। सन् 1871 में मेंडेलीव ने तथा स्वतन्त्र रूप से एक जर्मन रसायनज्ञ लोदर मेयर (1830-1895) ने एक दूसरी सारणी प्रस्तावित की जिसमें 8 स्तम्भ थे। इन्हें प्रत्येक दीर्घ आवर्त को 7 तत्वों के प्रथम आवर्त में तथा एक आठवें समूह में जिसमें तीन केन्द्रीय तत्व (यथा Fe, Co, Ni) रखे गये तथा एक द्वितीय आवर्त, जिसमें सात तत्व थे, खण्डित करके प्राप्त किया गया। बाद में सात-सात तत्वों के प्रथम तथा द्वितीय आवर्तों को ग्रीक संख्याओं के साथ ए (a) तथा बी (b) अक्षरों को जोड़कर विभेदित किया गया। आवर्तों की यह नामकरण विधि (Ia, IIa, IIIa IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb) वर्तमान आवर्त सारणी में कुछ-कुछ बदली प्रतीत होती है।

मेंडेलीव द्वारा प्रस्तावित आवर्त सारिणी का द्वितीय रूप (लघु आवर्त रूप) बहुत दिनों तक लोकप्रिय रहा। किन्तु अब यह दीर्घ आवर्त रूप द्वारा स्थानान्तरित हो गया है और इस पुस्तक में यही रूप प्रयुक्त हुआ है जो परमाणुओं की इलेक्ट्रानीय संरचना के सम्बन्ध में प्राप्त नवीन जानकारी के अनुकूल है।

मेंडेलीव के प्रस्ताव के तुरन्त बाद ही आवर्त नियम स्वीकृत हो गया क्योंकि इसकी सहायता से वह ऐसी भविष्यवाणियाँ करने में सफल हुआ जो बाद में प्रयोगों द्वारा परिपुष्ट हो गई। मेंडेलीव ने यह ज्ञात किया कि परमाणु भार के अनुसार सत्रह तत्वों की निर्धारित स्थितियों को यदि नवीन स्थितियाँ प्रदान की जायँ तो उनके गुणधर्मों का सम्बन्ध दूसरे तत्वों से अच्छी प्रकार स्थापित किया जा सकता है। उसने यह इंगित किया कि इस परिवर्तन से उन तत्वों में से जिनके यौगिकों को अशुद्ध सूत्र प्रदान किये जा चुके हैं, कई–एक तत्वों के पूर्व-स्वीकृत परमाणु भारों में अल्प त्रुटि और बहुतों के परमाणु भारों में भारी त्रुटि परिलक्षित होगी। इस दिशा में किये गये अगले प्रयोगों से यह पुष्टि हुई कि मेंडेलीव के संशोधन बिल्कुल सही थे।

मेंडेलीव ने आवर्त नियम का चमत्कारी व्यवहार किया। वह ऐसे छः तत्वों की उपस्थिति के विषय में भविष्यवाणी करने में समर्थ हुआ जो उसकी सारणी के रिक्त स्थानों के अनुरूप थे और जिनकी खोज तब तक नहीं हुई थी। उसने इन तत्वों के नाम एका-बोरन, एका-ऐल्यूमिनयम, एका-सिलिकान, एका-मैंगनीज़, द्वि-मैंगनीज़ तथा एका-टैंटलम रखे (संस्कृत एका : प्रथम, द्वि–द्वितीय)।

इनमें से तीन तत्वों की खोज (इनके नाम थे स्कैंडियम, गैलियम तथा जर्मेनियम) तो तुरन्त हो गई और यह देखा गया कि इनके गुणधर्मों तथा इनके यौगिकों के गुधणर्मों में मेंडेलीव द्वारा पूर्वभाषित क्रमश: एका-बोरन, एका-ऐल्यूमिनियम तथा एका-सिलिकान के गुणधर्मों से प्रचुर साम्य था। उसके बाद से टेक्नीशियम, रेनियम, तथा प्रोटैक्टीनियम तत्वों की या तो खोज हुई है या वे कृत्रिम रीति से निर्मित किये जा चुके हैं और इनके गुणधर्म एका-मैंगनीज़, द्विमैंगनीज़ तथा एका-टैंटलम के पूर्वकथित गुणधर्मों के बिल्कुल समान देखे गये हैं। मेंडेलीव द्वारा पूर्वभाषित एका-सिलिकान के गुणधर्मों की तुलना प्रयोगों द्वारा निश्चित किये गये जर्मेनियम के गुणधर्मों के साथ यहाँ दी जा रही है—

एका-सिलिकान (Es) के लिये मेंडेलीव द्वारा भविष्यवाणी (1871)	जर्मेनियम (Ge) के प्रेक्षित गुणधर्म (1886 में खोज हुई)
1. परमाणु भार लगभग ७२।	परमाणु भार 72.60।
2. Es को EsO_2 या K_2EsF_6 और सोडियम की अभिक्रिया से प्राप्त किया जा सकता है।	$K_2Ge\ F_6$ पर सोडियम की अभिक्रिया से Ge प्राप्त किया जाता है।
3. Es गहरे भूरे रंग की धातु होगा, जिसका गलनांक उच्च तथा घनत्व 5.5 होगा।	Ge भूरा होता है, इसका गलनांक 958^0 से० तथा घनत्व 5.26 ग्रा०/सेमी०^3 है।
4. Es अम्लों द्वारा यथा HCl द्वारा प्रभावित किन्तु क्षारों से, यथा NaOH से अप्रभावित रहता है।	HCl या NaOH में Ge विलेय नहीं किन्तु सान्द्र नाइट्रिक अम्ल, HNO_3 में विलेय है।
5. Es को गर्म करने पर आक्साइड, ESO_2, बनता है जिसका गलनांक उच्च एवं घनत्व 4.7 है।	Ge आक्सिजन के साथ अभिक्रिया करके GeO_2 बनाता है जिसका गलनांक 1100^0 से० तथा घनत्व 4.7 ग्रा०/सेमी०^3 है।
6. आशा है कि जलयोजित EsO_2, अम्ल में विलेय होगा तथा सरलता से पुनः अव-क्षेपित हो सकेगा।	$Ge(OH)_4$ तनु अम्ल में विलेय है और तनूकरण अथवा क्षार डालने से पुनः अवक्षेपित हो जाता है।

7. इसका सल्फाइड EsS_2 जल में अविलेय किन्तु ऐमोनियम सल्फाइड में विलेय होगा।

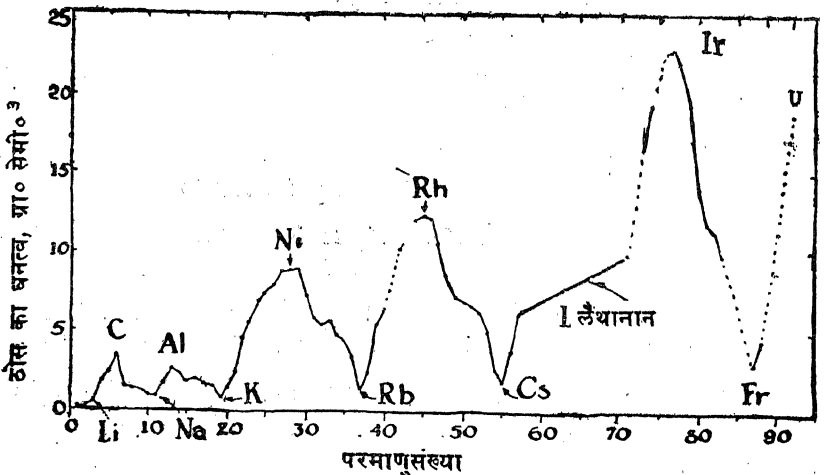
GeS$_2$ जल तथा तनु अम्लों में अविलेय है किन्तु ऐमोनियम सल्फाइड में सरलता से विलेय है।

8. $EsCl_4$ बाष्पशील द्रव होगा जिसका क्वथनांक 100° से कुछ कम तथा घनत्व 1.9 होगा।

$GeCl_4$ बाष्पशील द्रव है जिसका क्वथनांक 83° से० तथा घनत्व 1.88 ग्रा०/सेमी०^3 है।

5-3 आवर्त सारणी का वर्णन

आवर्त सारणी की आड़ी (पड़ी) पंक्तियों को **आवर्त** (पीरियड) कहते हैं। इनमें अत्यन्त लघु आवर्त (जिसमें परमाणु संख्या 1 तथा 2 वाले तत्व हाइड्रोजन तथा हीलियम हैं); दो लघु आवर्त, जिनमें से प्रत्येक में 8 तत्व हैं; दो दीर्घ आवर्त, जिनमें से प्रत्येक में 18 तत्व हैं; 32 तत्वों का एक अत्यन्त दीर्घ आवर्त तथा एक अपूर्ण आवर्त सम्मिलित हैं।

आवर्त के आदि से अन्त तक तत्वों के गुणधर्म नियमित ढंग से परिवर्तित होते हैं। यह चित्र 5.1 में अंकित है जिसमें क्रिस्टलीय अवस्था में तत्वों के घनत्व परमाणु संख्या के फलन के रूप में हैं। इसमें यह दिखाई पड़ेगा कि घनत्व वक्र में पाँच स्पष्ट निम्नष्ट (निम्न बिन्दु) हैं। ये निम्नष्ट सोडियम (11), पोटैसियम (19), रूबिडियम (37), सीज़ियम (55) तथा फ्रैंसियम (87) तत्वों पर पाये जाते हैं। अनुभाग 5.1 में यह बताया जा चुका है कि ये पाँचों तत्व तथा लिथियम मिलकर तत्वों का एक ऐसा समूह बनाते हैं जिसके गुणधर्म आश्चर्यजनक रूप से एक-समान हैं।

चित्र 5.1 ठोस दशा में तत्वों का घनत्व, ग्रा० / सेमी०^3। भंग वक्रों के उच्च तथा निम्न बिन्दुओं पर तत्वों के संकेत अंकित हैं।

आवर्त सारणी के **खड़े स्तम्भ,** (लघु तथा दीर्घ आवर्तों के मध्य गठबन्धनों सहित चित्र में प्रदर्शित) रासायनिक तत्वों के **समूह** निर्मित करते हैं। एक ही समूह के तत्वों को सगोत्री कहा जाता है। इन तत्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुणधर्मों में घनिष्ट सम्बन्ध होता है।

सारणी 5-1 में प्रदर्शित समस्त आवर्तों के बाईं ओर के संगत तत्व I, II, तथा III समूह में सम्मिलित हैं तथा IV, V, VI, एवं VII, समूह में दाहिनी ओर के तत्व। दीर्घ आवर्तों के केन्द्रीय तत्व **संक्रमण-तत्व** कहलाते हैं और इनके गुणधर्म लघु आवर्तों के तत्वों से भिन्न होते हैं। ये तत्व IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib, IIb, तथा IIIb समूहों के रूप में पृथक् से वर्णित हैं (ऐतिहासिक कारणों से प्रत्येक दीर्घ आवर्त में तीन-तीन तत्व होते हैं)।

सबसे दीर्घ आवर्त को सारणी के आकार में लाने के लिये 14 तत्वों को निकाल दिया गया है जो दुर्लभ मृदा धातुयें या लैंथानन (लैंथानन, $Z=57$ के सदृश तत्व) कहलाते हैं ($Z=58$ से $Z=71$ तक) और उन्हें अलग से सारणी के नीचे प्रदर्शित किया जाता है।

$Z=90$ से लेकर $Z=101$ तक के तत्व **ऐक्टीनन*** कहलाते हैं (ये तत्व ऐक्टीनियम, $Z=89$, के सदृश हैं) और लैंथाननों के नीचे सूचीबद्ध हैं। $Z=90$ से $Z=94$ तक के तत्वों को सारणी के मुख्य अंग में ही सूचीबद्ध किया जाता है।

आवर्त सारणी के बाईं ओर तथा मध्य में स्थित तत्व धातुयें हैं। इन प्राथमिक पदार्थों में विशिष्ट गुणधर्म होते हैं जिन्हें **धात्विक गुणधर्म** कहते हैं; यथा, उच्च वैद्युत् तथा तापज चालकता, धात्विक द्युति, पीटकर चादर बनाने की शक्ति (घातवर्ध्यता), तथा तारों में खींचे जाने की शक्ति (तन्यता)। आवर्त सारणी के बाईं ओर के तत्व अधातुयें हैं जो ऐसे प्राथमिक पदार्थ हैं जिनमें धात्विक गुणधर्म नहीं होते।

आवर्त सारणी के बायें सिरे के निचले भाग के तत्वों में धात्विक गुण अधिक स्पष्ट हैं जब कि दायें सिरे के ऊपरी भाग के तत्वों में अधात्विक गुण। धातुओं से अधातुओं के संक्रमण में माध्यमिक अन्तवर्ती गुणधर्मों वाले तत्व हैं और वे ऊपर केन्द्र के निकटवर्ती बिन्दु से दाहिनी सिरे के निचले भाग को मिलाने वाले विकर्ण क्षेत्र में स्थित हैं। इन तत्वों को **उपधातु** कहते हैं और इनमें बोरन, सिलिकन, जर्मेनियम, आर्सेनिक, ऐंटीमनी, टेलूरियम तथा पोलोनियम सम्मिलित हैं।

तत्वों के समूहों का संक्षिप्त विवरण निम्न प्रकार है :—

समूह शून्य, उत्तम गैसें

इस समूह में हीलियम, निआन, आर्गन, क्रिपटान, जीनान तथा रेडान तत्व सम्मिलित हैं जो रासायनिक दृष्टि से पूर्णतः अक्रिय हैं। ये कोई रासायनिक यौगिक नहीं बनाते। इस अध्याय के अगले अनुभागों में उत्तम गैसों की विवेचना दी जावेगी।

समूह I, क्षारीय धातुयें

लिथियम, सोडियम, पोटैसियम, रूबिडियम, सीज़ियम तथा फ्रैंसियम ये क्षारीय धातुयें हल्की धातुयें हैं जो रासायनिक दृष्टि से अत्यन्त क्रियाशील हैं। इनके अनेक यौगिकों का उपयोग उद्योगों में तथा दैनिक जीवन में होता है। क्षारीय धातुओं एवं उनके यौगिकों की विवेचना अध्याय 26 में दी जावेगी। क्षार शब्द 'ऐल्कली' का समतुल्य है जो अरबी के एक शब्द से निकला है जिसका अर्थ होता है राख (इन धातुओं के यौगिक लकड़ी की राख से प्राप्त किये गये थे)।

* कुल मिलाकर 14 ऐक्टीनन ($Z=90$ से $Z=103$ तक) होने चाहिए किन्तु अन्तिम दो अभी तक निर्मित नहीं हो सके।

समूह II, क्षारीय मृदा धातुयें

इस समूह के अंतर्गत बेरिलियम, मैगनीशियम, बेरियम तथा रेडियम धातुयें हैं। इनके तथा इनके यौगिकों का वर्णन अध्याय 26 में किया जावेगा।

समूह III, बोरन या ऐल्यूमिनियम समूह

बोरन एक उपधातु है, जब कि ऐल्यूमिनियम तथा इसके अन्य सगोत्री धातुयें हैं। बोरन तथा इसके सगोत्रियों की विवेचना अध्याय 26 में की गई है।

समूह IV, कार्बन तथा सिलिकन

कार्बन के रसायन का वर्णन अध्याय 7 तथा उसकी विस्तृत विवेचना अध्याय 30 तथा 31 में की गई है। सिलिकन तथा इस समूह के अन्य तत्वों के रसायन का वर्णन अध्याय 26 में मिलेगा।

समूह V, नाइट्रोजन या फास्फोरस समूह

नाइट्रोजन तथा फास्फोरस अधातुयें हैं जबकि इनके सगोत्री आर्सेनिक तथा ऐंटीमनी उपधातुयें हैं। बिस्मथ को धातु के रूप में वर्गीकृत किया जाता है। नाइट्रोजन के रसायन को अध्याय 15 में तथा फास्फोरस और इस समूह के अन्य तत्वों को अध्याय 16 में वर्णित किया गया है।

समूह VI, आक्सिजन समूह

आक्सिजन तथा इसके सगोत्री गंधक एवं सिलीनियम अधातुयें हैं जबकि टेलूरियम तथा पोलोनियम उपधातु के रूप में वर्गीकृत होते हैं। आक्सिजन के रसायन की विवेचना अध्याय 6 में तथा गंधक और इसके सगोत्रियों के रसायन को अध्याय 14 में दिया गया है।

समूह VII, हैलोजेन समूह

फ्लुओरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन, आयोडीन तथा ऐस्टाटीन हैलोजेन कहलाते हैं। ये अत्यन्त शक्तिशाली अधात्विक तत्व हैं। रासायनिकतः ये अत्यधिक क्रियाशील होते हैं और अनेक यौगिक बनाते हैं। इनके रसायन का वर्णन अध्याय 13 में मिलेगा। हैलोजेन शब्द ग्रीक भाषा के शब्द हैल्स=लवण तथा जीन्स= उत्पन्न करना से निकला है।

समूह IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib, IIb तथा IIIb, संक्रमण तत्व

इन समूहों के सभी तत्व धातुयें हैं। इन समूहों के नाम सबसे हल्की धातु के नाम पर पृथक्-पृथक् रखे गये हैं। यथा, VIa समूह, जिसमें क्रोमियम, मालिब्डनम, टंगस्टन तथा यूरैनियम सम्मिलित हैं, क्रोमियम समूह कहलाता है। किन्तु ऐतिहासिक कारणों से कभी-कभी लोह समूह में तीन तत्व, लोह, कोबाल्ट तथा निकेल माने जाते है और इन तीनों तत्वों के सगोत्रियों को प्लैटिनम समूह कहते हैं। ये तत्व पुस्तक के अन्तिम अध्यायों में वर्णित हैं। लोह, कोबाल्ट, निकेल तथा प्लैटिनम धातुओं को अध्याय 28 में तथा क्रोमियम, मैंगनीज़ और सम्बन्धित धातुओं को अध्याय 29 में दिया गया है।

5-4 उत्तम गैसें

आवर्त सारणी का प्रथम तत्व हाइड्रोजन, जिसकी परमाणु संख्या 1 है, एक क्रियाशील पदार्थ है जो अनेक यौगिक बनाता है। हाइड्रोजन के रसायन की विवेचना अगले अध्याय में मिलेगी। दूसरा तत्व हीलियम (परमाणु संख्या 2) काफी भिन्न है। यह एक गैस है और इसका सबसे चमत्कारी रसायनिक गुणधर्म यही है कि यह **किसी प्रकार के रासायनिक यौगिक नहीं बनाता** और मुक्त अवस्था में ही वर्तमान रहता है। इसके परमाणु एक दूसरे से संयोग भी नहीं करते कि बहु परमाणुक अणु बने; वे गैस में पृथक् परमाणुओं के रूप में रहे आते हैं अतः इस गैस को एक परमाणुक अणु वाली गैस कहते हैं। अन्य तत्वों से पृथक् होने के कारण ही इसे **उत्तम गैस** कहते हैं।

रासायनिक अभिक्रियाशीलता के अभाव का कारण हीलियम परमाणु की इलेक्ट्रानीय संरचना का अद्वितीय स्थायित्व ही है। यह स्थायित्व एक-परमाणुक नाभिक के पास दो इलेक्ट्रानों की उपस्थिति की विशेषता है।

शून्य समूह के अन्य तत्व, निआन, आर्गन, क्रिपटान, जीनान तथा रेडान भी रासायनिक रूप से अक्रिय हैं। इसी प्रकार से इन अक्रिय तत्वों के द्वारा रासायनिक यौगिकों के निर्माण की अक्षमता भी इनकी इलेक्ट्रानीय संरचनाओं के अधिक स्थायित्व के कारण होती है। ये अत्यन्त स्थायी इलेक्ट्रानीय संरचनायें नाभिक के चारों ओर 2, 10, 18, 36, 54 तथा 86 इलेक्ट्रानों के होने से निर्मित होती हैं।

ये छः गैसें उत्तम गैसें (कभी कभी दुर्लभ गैसें या अक्रिय गैसें) कहलाती हैं। रेडान के अतिरिक्त अन्यों के नाम ग्रीक मूल से आये हैं—हीलियस=सूर्य, निआस=नवीन, आर्गस=अक्रिय, क्रिपटास =प्रच्छन्न, ज़ीनास=अजनबी। रेडान का नाम रेडियम पर आधारित है जिसमें से यह रेडियोऐक्टिव अपघटन द्वारा उत्पन्न होती है। उत्तम गैसों के गुणधर्म सारणी 5.2 में दिये गये हैं। ध्यान देने योग्य बात यह है कि उनके गलनांक तथा क्वथनांक परमाणु संख्या पर निर्भर करते हैं।

सारणी 5–2

उत्तम गैसों के गुणधर्म

	संकेत	परमाणु संख्या	परमाणु भार*	गलनांक	क्वथनांक
हीलियम	He	2	4.003	-272.2°×से०	-268.9°से०
निआन	Ne	10	20.183	-248.67°	-245.9°
आर्गन	A	18	39.944	-189.2°	-185.7°
क्रिपटान	Kr	36	83.80	-157°	-152.9°
ज़ीनान	Xe	54	131.30	-112°	-107.1°
रेडान	Rn	86	222.	-71°	-61.8°

*देखिये अध्याय 8।

×26 वायु० दाब पर। इससे कम दाब पर और निम्न ताप पर भी हीलियम द्रव रूप में रही आती है।

हीलियम

वायुमंडल में हीलियम अत्यन्त अल्प मात्रा में वर्तमान है। सूर्य प्रकाश में हीलियम की स्पेक्ट्रम रेखाओं की प्राप्ति से सूर्य में इसकी उपस्थिति प्रदर्शित होती है। पृथ्वी में इस तत्व की खोज के फलस्वरूप बहुत पूर्व सन् 1868 में ही ये रेखायें देखी जा चुकी थीं और एक नये तत्व के कारण ही जन्य थीं जिनका नामकरण सर नार्मन लाक्यर (1836–1920) ने हीलियम* किया।

कतिपय यूरैनियम खनिजों में बन्दी गैस के रूप में हीलियम वर्तमान रहती है जिन्हें गरम करने से हीलियम मुक्त हो सकती है। यह कतिपय कुओं से प्राप्त प्राकृतिक गैस (विशेष करके टैक्साज़ तथा कनाडा में) में भी वर्तमान रहती है। यही इस तत्व का मुख्य स्रोत है।

हीलियम का प्रयोग गुब्बारों तथा वायुपोतों के भरने में होता है। अधिक दाब पर रक्त में विलयित वायुमण्डल की नाइट्रोजन के विमोच होने से इस गैस के बुलबुले बन जाते हैं। इनसे बचाने के लिये गोताखोरों के श्वास लेने के लिये आक्सिजन के साथ ही हीलियम को (वायुमण्डल की नाइट्रोजन के स्थान पर) मिलाया जाता है।

निआन

दूसरी उत्तम गैस, निआन, वायुमण्डल में 0.002% तक पाई जाती है। द्रव वायु (वायु जिसे प्रशीतन द्वारा द्रवीभूत कर लिया गया हो) के आसवन द्वारा अन्य उत्तम गैसों के साथ (हीलियम के अतिरिक्त) इसे प्राप्त किया जाता है।

जब निआन गैस से भरी नली में निम्न दाब पर विद्युत् धारा प्रवाहित की जाती है तो निआन के परमाणुओं से प्रकाश उत्सर्जित होता है जिसमें विशिष्ट स्पेक्ट्रम रेखायें होती हैं। इससे चमकदार लाल प्रकाश उत्पन्न होता है जो विज्ञापन चिन्हों (निआन चिन्हों) में प्रयुक्त होता है। चिन्हों के लिये दूसरे रंगों की प्राप्ति हीलियम, आर्गन तथा पारद या कभी कभी निआन के साथ इनके मिश्रण या एक दूसरे के मिश्रण से की जा सकती है।

आर्गन

वायुमण्डल का लगभग 1% आर्गन से बना हुआ है। यह तापदीप्त प्रकाश बल्बों में भरने के काम आती है जिससे तन्तु उच्चतर ताप तक गरम हो सकें और निर्वात में सम्भावित प्रकाश से अधिक श्वेत प्रकाश निकल सके। आर्गन के कारण धात्विक तन्तुओं के वाष्पन की दर कम हो जाती है क्योंकि यह वाष्पीभूत धातु–परमाणुओं को तन्तु से विसरित होकर दूर जाने से रोकती है और उन्हें उसी में पुनः संलग्न होने में सहायक होती है।

क्रिपटान, जीनान तथा रेडान

क्रिपटान तथा ज़ीनान अत्यन्त सूक्ष्म मात्रा में वायु में पाई जाती हैं किन्तु अभी इनका कोई विशेष उपयोग नहीं निकल सका है। रेडियम से स्थायी रूप में उत्पन्न होने वाली गैस रेडान का प्रयोग कैंसर के उपचार में होता है। यह ज्ञात हुआ है कि रेडियोऐक्टिव पदार्थों द्वारा निस्सृत किरणें बहुधा इस रोग के नियन्त्रण में प्रभावशाली होती हैं। इस विकिरण को दवा

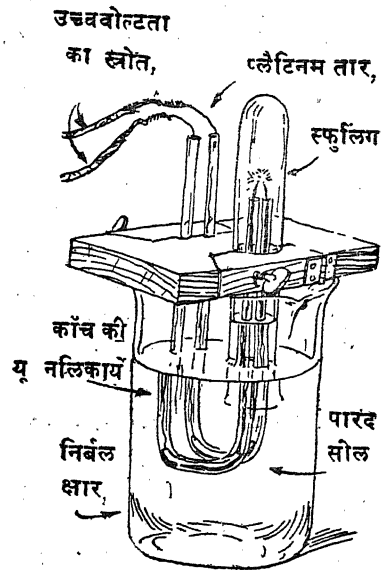
---

*–इयम अन्त्य धात्विक तत्वों का ही होता है किन्तु लाक्यर की इस भ्रान्त धारणा के कारण कि यह नवीन तत्व धातु है,–इयम अन्त्य इसमें प्राप्य हैं। इसके लिये 'हीलियन' एक अच्छा नाम होगा क्योंकि इसका अन्त्य अन्य उत्तम गैसों के अनुरूप होगा।

के रूप में दिये जाने की सरल विधि यह है कि रेडियम के नमूने से उत्पन्न रेडान को एक छोटी स्वर्ण-नलिका में पम्प कर दिया जाय और फिर इस नली को उपचारित होने वाले ऊतकों के संसर्ग में रख दिया जाय।*

उत्तम गैसों की खोज

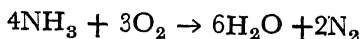
आर्गन की खोज की कहानी से ऐसा रोचक दृष्टान्त मिलता है जिससे वैज्ञानिक शोधों की छोटी छोटी त्रुटियों के प्रति जागरूक रहने की महत्ता प्रकट होती है।

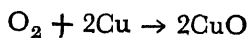
100 वर्षों से अधिक तक यह सोचा जाता रहा कि वायुमण्डल की वायु में, जल-वाष्प तथा कार्बन डाइ ऑक्साइड की सचर सूक्ष्म मात्राओं के अतिरिक्त, आक्सिजन (21% आयतन) तथा नाइट्रोजन (79%) मुख्य रूप से वर्तमान हैं। 1785 ई० में अंग्रेज वैज्ञानिक हेनरी कैवेंडिश (1731–1810) ने वायुमंडल का संघटन ज्ञात किया। उसने वायु में आक्सिजन मिलाकर मिश्रण में विद्युत् स्फुलिंग प्रवाहित किया तो नाइट्रोजन और आक्सिजन का एक यौगिक प्राप्त हुआ जो गैस के सम्पर्क में रखे एक विलयन में विलयित हो गया (चित्र 5.2)।

चित्र 5.2 वायु के संघटन की खोज में प्रयुक्त कैवेंडिश उपकरण।

जब तक आयतन में ह्रास होना बन्द न हो गया, यह स्फुलिंग चलता रहा। तब अवशिष्ट गैस में से आक्सिजन एक दूसरे विलयन द्वारा पृथक् कर लिया गया। उसको यह पता लगा कि इस उपचार के बाद केवल एक बुलबुला शेष रह गया जो अवशोषित नहीं हुआ और यह प्रारम्भिक वायु के 1/120 से अधिक नहीं था। यद्यपि कैवेंडिश ने यह स्वीकार नहीं किया, किन्तु रसायनज्ञों ने यह कल्पना की कि यदि स्फुलिंग अधिक देर तक चला होता तो कोई अवशेष न बचता। फलतः कैवेंडिश के प्रयोग से यह निष्कर्ष निकाला गया कि वायुमण्डल में केवल आक्सिजन और नाइट्रोजन वर्तमान हैं।

* रासायनिक दृष्टि से रेडान अक्रियाशील है किन्तु इसके नाभिक अपघटित हो जाते हैं, देखिये अध्याय 32।

100 वर्ष बाद सन् 1894 में लार्ड रैले ने फिर शोध प्रारम्भ की जिसका ध्येय हाइड्रोजन, आक्सिजन तथा नाइट्रोजन गैसों के घनत्वों को सतर्कता के साथ निश्चित करना था। नाइट्रोजन बनाने के लिये उसने अधिक ऐमोनिया, NH_3, के साथ शुष्क वायु मिलाया और इस मिश्रण को लाल तप्त ताम्र के ऊपर से प्रवाहित किया। इन अवस्थाओं में निम्न समीकरण के अनुसार आक्सिजन ऐमोनिया से अभिक्रिया करता है :

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 6H_2O + 2N_2$$

फिर गैस को सल्फ्यूरिक अम्ल में बुदबुदा कर इसकी अधिक ऐमोनिया को दूर किया जाता है। शुष्क करने के पश्चात् बची हुई गैस को विशुद्ध नाइट्रोजन होना चाहिए था, जो अंशतः ऐमोनिया से और अंशतः वायु से प्राप्त हुई होती। इस गैस का घनत्व ज्ञात किया गया। नाइट्रोजन का एक दूसरा नमूना लाल-तप्त ताम्र के ऊपर केवल वायु को प्रवाहित करके प्राप्त किया गया, जिसकी आक्सिजन ताम्र के साथ संयोजित होकर ताम्र आक्साइड बनाने में प्रयुक्त हो गई।

$$O_2 + 2Cu \rightarrow 2CuO$$

जब इस गैस का घनत्व निश्चित किया गया तो ऐमोनिया तथा वायु के नमूने से प्राप्त गैसे से यह लगभग 0.1% अधिक निकला। इस असंगति की खोज करने के लिये नाइट्रोजन एक तीसरा नमूना ऐमोनिया तथा विशुद्ध आक्सिजन के मिश्रण के सदुपयोग से तैयार किया गया। यह ज्ञात हुआ कि नाइट्रोजन के इस नमूने का घनत्व दूसरे नमूने से 0.5% कम था।

इस दिशा में आगे की खोजों से यह प्रकट हुआ कि केवल वायु से निर्मित नाइट्रोजन का घनत्व ऐमोनिया से निर्मित अथवा अन्य रासायनिक विधियों से प्राप्त नाइट्रोजन से 0.5% अधिक है। वायु से प्राप्त नाइट्रोजन का घनत्व 0° से० तथा 1 वायु० पर 1.2572 ग्रा०/ली० था जब कि रासायनिक विधि से निर्मित नाइट्रोजन का घनत्व 1.2505 ग्रा०/ली०। तब रैले तथा रैमज़े ने कैवेंडिश के प्रयोगों को दुहराया और स्पेक्ट्रमलेखीय विश्लेषण के द्वारा यह प्रदर्शित किया कि अवशिष्ट गैस नाइट्रोजन न होकर एक नवीन तत्व के रूप में थी। फिर उन्होंने अन्य उत्तम गैसों की शोध प्रारम्भ की और उन्हें खोज निकाला।

5–5 परमाणुओं की इलेक्ट्रानीय संरचना

उत्तम गैसें अत्यन्त विचित्र तत्व हैं। ये अन्य समस्त तत्वों से भिन्न हैं—क्योंकि ये कोई यौगिक नहीं बनातीं जब कि प्रत्येक अन्य तत्व अनेक यौगिक बनाता है।

उत्तम गैसों की यह विचित्रता उत्तम गैस के परमाणुओं की इलेक्ट्रानीय संरचना से अर्थात् जिस प्रकार से परमाणु-नाभिकों के चारों ओर इलेक्ट्रान गति करते हैं—विवेचित हो जाती है। अब हम इसी विषय को सरलतम तत्व, हाइड्रोजन, की इलेक्ट्रानीय संरचना से प्रारम्भ करेंगे।

यहाँ पर परमाणु संरचना सम्बन्धी जो भी ज्ञान प्रस्तुत किया जा रहा है वह प्रमुख रूप से भौतिकशास्त्रियों द्वारा स्पेक्ट्रम-रेखाओं के अध्ययन से अर्थात् गैसों को खूब गरम करने या विद्युत् धारा प्रवाहित करने से विभिन्न तरंग-दैर्ध्य की जो प्रकाश तरंगें उत्सर्जित होती हैं उनके अध्ययन से प्राप्त किया गया है। परमाणु संरचना की जानकारी सन् 1913 तथा सन् 1925 के बीच के वर्षों में प्राप्त की गई। सन् 1913 में डेनमार्क के महान भौतिकशास्त्री नीलस बोर (जन्म 1885)* ने हाइड्रोजन परमाणु सम्बन्धी अपने सरल सिद्धान्त का विकास

* मृत्यु 18 नवम्बर 1962—(अनुवादक)

किया जो आगे के 12 वर्षों तक विकसित एवं परिष्कृत होकर वर्तमान परमाणु संरचना के सिद्धान्त के रूप में प्रस्तुत है।

क्वाण्टम यांत्रिकी का विस्तृत गणितीय सिद्धान्त, जो इलेक्ट्रानों तथा अन्य सूक्ष्म कणों के गुणधर्मों का आधुनिक गणितीय सिद्धान्त है, प्रारम्भिक विद्यार्थियों के अध्ययन के लिये उपयुक्त नहीं है। फिर भी इस सिद्धान्त के द्वारा परमाणुओं की इलेक्ट्रानीय संरचना का जो चित्र खिंचता है उसे समझना और उसका अभ्यास करना सुगम है। रसायन के विद्यार्थियों के लिये इस इलेक्ट्रानीय संरचना का ज्ञान आवश्यक है।

हाइड्रोजन परमाणु की इलेक्ट्रानीय संरचना

सबसे सूक्ष्म तथा हल्का नाभिक प्रोटान है। यह घनात्मक आवेश की एक इकाई वहन करता है और ऋणात्मक आवेश की एक इकाई वहन करने वाले इलेक्ट्रान के साथ मिलकर हाइड्रोजन परमाणु की सृष्टि करता है।

नाभिकीय परमाणु सम्बन्धी धारणा के विकास के तुरन्त बाद प्रोटान तथा इलेक्ट्रान के संयोग से हाइड्रोजन परमाणु बनने की विधि से सम्बन्धित जानकारी भी प्राप्त की गई। विपरीत रूप से आवेशित होने के कारण इलेक्ट्रान तथा प्रोटान के मध्य आकर्षण होता है जिससे यह आशा की जा सकती है कि इलेक्ट्रान काफी भारी प्रोटान के चारों ओर, एक कक्षा में उसी प्रकार परिक्रमा करेगा जिस प्रकार पृथ्वी सूर्य के चारों ओर। बोर ने प्रस्तावित किया कि सामान्य हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रान की कक्षा वृत्ताकार होनी चाहिये जिसकी त्रिज्या 0.530 Å होगी। यह परिकल्पित हुआ कि इलेक्ट्रान इस कक्षा के चारों ओर 2.18×10^8 सेमी०/सेक० की स्थिर चाल से गति कर रहा है जो प्रकाश की चाल से (3×10^{10} सेमी०/सेक० = 186000 मील/सेक०) एक प्रतिशत से कुछ ही कम है।

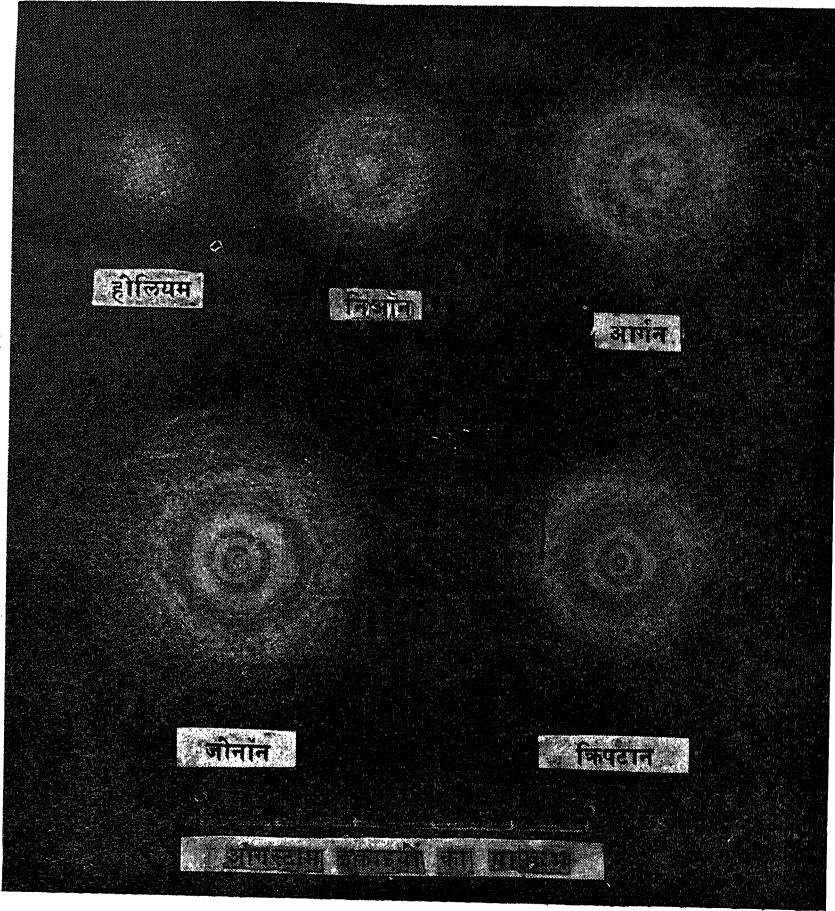
अनेक भौतिकशास्त्रियों के अध्ययन के फलस्वरूप अब यह स्वरूप बिल्कुल तो नहीं किन्तु करीब करीब स्पष्ट होने लगा है। इलेक्ट्रान किसी निश्चित कक्षा में न घूम कर कुछ कुछ यादृच्छिक ढंग से घूमता है जिससे कभी तो यह नाभिक के अत्यन्त निकट रहता है और कभी काफी दूर। साथ ही, यह मुख्यतः नाभिक की ओर या इससे दूर घूमता है और एक तल में स्थिर न रह कर नाभिक के चारों ओर समस्त दिशाओं में परिभ्रमण करता है। यद्यपि यह नाभिक से ठीक 0.530Å की दूरी पर स्थिर नहीं रहता किन्तु सबसे सम्भाव्य दूरी यही है। वास्तव में, चारों ओर तीव्रता से घूमने के कारण यह नाभिक से लगभग 1Å त्रिज्या तक की समस्त दूरी पर अपना प्रभाव जमा लेता है जिसके कारण हाइड्रोजन परमाणु का प्रभावी व्यास लगभग 2Å है। इलेक्ट्रानों की इसी गति के कारण परमाणु, जो केवल 0.0001 Å व्यास के कणों से निर्मित हैं, कई Å व्यास वाले ठोस पदार्थों की भाँति व्यवहार करते हैं। हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रान की चाल स्थिर नहीं होती किन्तु इसका मध्यमान बोर मान है जो 2.18×10^8 सेमी०/सेक० है।

मुक्त हाइड्रोजन परमाणु का वर्णन हम इस प्रकार कर सकते हैं कि गोले के केन्द्र में एक भारी नाभिक स्थित है। यह गोला नाभिक के चारों ओर तीव्रगामी इलेक्ट्रान की गति से परिपूरित अवकाश द्वारा परिभाषित हो सकता है। यह गोला व्यास में लगभग 2Å होता है।

उत्तम गैसों की इलेक्ट्रानीय संरचना : इलेक्ट्रान कोश :

उत्तम गैसों के परमाणुओं में इलेक्ट्रानों का वितरण भौतिकशास्त्रियों द्वारा ऐसी विधियों द्वारा निश्चित किया गया है जो इतनी जटिल हैं कि उनका विवेचन यहाँ नहीं दिया

जा सकता। प्राप्त परिणाम चित्र 5.3 में प्रदर्शित हैं। यह देखा जाता है कि इलेक्ट्रान परमाणुक नाभिकों के चारों ओर एकरूप से व्यवस्थित नहीं होते बल्कि वे एक केन्द्रीय कोशों में व्यवस्थित रहते हैं।

हीलियम परमाणु में दो इलेक्ट्रान होते हैं जिनमें से प्रत्येक हीलियम के नाभिक के चारों ओर उसी प्रकार गति करता है जिस प्रकार हाइड्रोजन परमाणु में एक इलेक्ट्रान। ये

चित्र 5.3 उत्तम गैस के परमाणुओं में इलेक्ट्रान वितरण का रेखाचित्र जिसमें उत्तरोत्तर इलेक्ट्रान कोश प्रदर्शित किये गये हैं।

दोनों इलेक्ट्रान K कोश* को अधिकृत करते हैं। यह कोश केवल दो इलेक्ट्रानों का होता है और किसी भी परमाणु के इलेक्ट्रानों के एक केन्द्रीय कोश में सबसे छोटा है। K कोश में

*K अक्षर का प्रयोग परमाणु में सबसे आन्तरिक इलेक्ट्रान परिकक्षा के लिये और L,M,... आदि का अन्य परिकक्षाओं के लिये किया जाता है। ये अक्षर किन्हीं शब्दों के संक्षिप्त रूप नहीं, इनका केवल ऐतिहासिक महत्व है।

केवल दो इलेक्ट्रान रह सकते हैं। हाइड्रोजन से जितने भी परमाणु भारी हैं उन समस्त परमाणुओं में नाभिक के सन्निकट दो *K* इलेक्ट्रान होते हैं।

निआन परमाणु में नाभिक के सन्निकट दो *K* इलेक्ट्रान तथा **वाह्य कोश में आठ *L* इलेक्ट्रान** होते हैं। अत: निआन परमाणु हीलियम की अपेक्षा अधिक जटिल होता है क्योंकि इसमें एक कोश के बजाय दो कोश होते हैं।

आर्गन परमाणु में दो इलेक्ट्रानों वाले *K* कोश तथा आठ इलेक्ट्रानों वाले *L* कोश के अतिरिक्त आठ इलेक्ट्रानों का एक अन्य *M* **कोश** भी होता है।

अत: आर्गन तथा निआन दोनों ही पूर्वगामी उत्तम गैस के नाभिकीय आवेश में 8 की वृद्धि होने तथा आठ इलेक्ट्रानों का एक नवीन वाह्य कोश बढ़ने से निर्मित होते हैं। किन्तु यह सम्बन्ध प्रथम तीन उत्तम गैसों के अतिरिक्त अन्यों के साथ लागू नहीं होता। यह सच है कि **क्रिपटान** आठ इलेक्ट्रानों का एक नवीन वाह्य कोश*N* **कोश** होता है किन्तु इससे भीतर वाला कोश, M कोश, 8 के बजाय 18 इलेक्ट्रानों में विस्तारित है। अत: क्रिपटान की इलेक्ट्रानीय संरचना प्राप्त करने के लिये आर्गन की संरचना में 18 इलेक्ट्रान जोड़ना होगा जिसमें से 10 इलेक्ट्रान आर्गन परमाणु के वाह्यतम कोश में प्रवेश कर जावेंगे और शेष आठ एक नवीनवाह्य कोश बनावेंगे।

जीनान में इलेक्ट्रानों का एक नवीन कोश O (ओ) कोश और जुड़ जाता है और इससे भीतर वाले कोश (*N* कोश) में इलेक्ट्रानों की संख्या आठ से बढ़कर अठारह हो जाती है।

इस प्रकार से आवर्त सारणी के दोनों लघु आवर्तों में से प्रत्येक में आठ इलेक्ट्रानों का एक नवीन वाह्य कोश जुड़ता जाता है और दोनों दीर्घ आवर्तों में से प्रत्येक में आठ इलेक्ट्रानों का एक नवीन वाह्य कोश जुड़ने के साथ ही इससे भीतरी कोश में 10 इलेक्ट्रान और स्थान ग्रहण करते रहते हैं।

आवर्त सारणी के सबसे दीर्घ आवर्त में, जो रेडान पर समाप्त होता है, 8 इलेक्ट्रानों का एक नवीन वाह्य कोश *P* कोश और जुड़ जाता है, इससे भीतर वाले कोश (O कोश) में 10 अधिक इलेक्ट्रान स्थान ग्रहण करते हैं तथा इससे भी भीतर के कोश (*N* कोश) में 14 इलेक्ट्रानऔर संयुक्त होते हैं।

K, L, M, N, O, P—इन क्रमिक कोशों को 1, 2, 3, 4, 5, 6 संख्याओं से भी प्रदर्शित किया जाता है। क्वांटम यांत्रिकी के अनुसार ये मान क्वांटम संख्यायें हैं जो इलेक्ट्रान के विवरण में प्रयुक्त होती हैं।

सारणी 5.3 में उत्तम गैसों की इलेक्ट्रानीय संरचनाओं का सारांश दिया गया है :—

सारणी 5-3

उत्तम गैसों के इलेक्ट्रान कोश

परमाणु	परमाणु संख्या	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
He	2	2					
Ne	10	2	8				
A	18	2	8	8			
Kr	36	2	8	18	8		
Xe	54	2	8	18	18	8	
Rn	86	2	8	18	32	18	8

2, 8, 18, 32–ये इलेक्ट्रानों की अधिकतम संख्यायें हैं जो *K*, *L*, *M*, *N* क्रमागत कोशों में स्थान ग्रहण करते हैं। ये संख्यायें $2n^2$ के बराबर हैं, जिसमें n क्रमशः 1, 2, 3 तथा 4 के बराबर है।

इलेक्ट्रानों के उपकोश

किसी कोश में महत्तम धारिता तक की इलेक्ट्रानों की कोई भी संख्या हो सकती है। किन्तु जिन परमाणुओं के कोश में 2, 8, 18 तथा 32 इलेक्ट्रान होते हैं वे विशेषरूप से स्थायी होते हैं। इस प्रकार *N* कोश में क्रिपटान में 8 इलेक्ट्रान, जीनान में 18 इलेक्ट्रान तथा रेडान में 32 इलेक्ट्रान होते हैं।

इन संख्याओं की स्थिरता का रहस्य यह है कि प्रत्येक कोश (*K* कोश के अतिरिक्त) में दो या अधिक उपकोश होते हैं। *L* कोश मेंएक 2s उपकोश तथा एक 2p उपकोश होते हैं जिनमें से प्रथम में 2 इलेक्ट्रान होते हैं और दूसरे में 6 इलेक्ट्रान। अन्य कोशों के उपकोश सारणी 5.4 में प्रदर्शित हैं* :—

सारणी 5–4

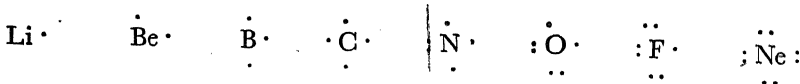
इलेक्ट्रानों के उपकोश

	उपकोश	इलेक्ट्रानों की संख्यायें			
K कोश	1s	2			
L कोश	2s	2	8		
	2p	6			
M कोश	3s	2	8	18	
	3p	6			
	3d	10			
N कोश	4s	2	8	18	32
	4p	6			
	4d	10			
	4f	14			

अन्य परमाणुओं की संरचना

आवर्त प्रणाली के प्रथम लघु आवर्त में लिथियम से निआन तक के प्रत्येक तत्व के भीतरी *K* कोश में 2 इलेक्ट्रान तथा वाह्य *L* कोश में 1 से 8 इलेक्ट्रान तक होते हैं।

परमाणुओं की इलेक्ट्रानीय संरचना को कभी कभी **इलेक्ट्रान-बिंदु-संकेतों** के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है जिसमें वाह्य कोश के इलेक्ट्रानों को ही दिखाया जाता है। लिथियम से निआन तक के परमाणुओं के लिये ये संकेत निम्न प्रकार हैं :—

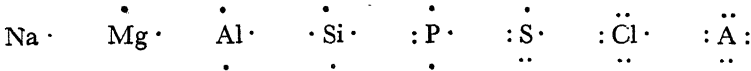
Li·   Be·   B·   ·C·   N·   :O·   :F·   :Ne:

*K, L, M...की ही भाँति s, p, d, f... अक्षरों को स्पेक्ट्रमलेखी विशेषज्ञों ने बहुत काल पूर्व प्रयुक्त किया किन्तु इनका कोई गम्भीर अर्थ नहीं है।

L कोश में चार कक्षक (आर्बिटल या इलेक्ट्रान कक्षायें) होते हैं जिनसे प्रत्येक या तो रिक्त रह सकता है, या एक इलेक्ट्रान से अथवा दो इलेक्ट्रानों से परिपूर्ण हो सकता है।

एक आर्बिटल में दो इलेक्ट्रानों की उपस्थिति से एक **इलेक्ट्रान युग्म** बनता है।

अत: कार्बन के *L* कोश में 4 अयुग्मित इलेक्ट्रान प्रदर्शित किये जाते हैं। इसके चार आर्बिटलों से प्रत्येक में केवल एक इलेक्ट्रान होता है। किन्तु निआन में आठ *L* इलेक्ट्रान, चार *L* आर्बिटलों में चार इलेक्ट्रान-युग्मों के रूप में ही ठीक से बैठ सकते हैं। चार इलेक्ट्रान युग्मों से परिपूर्ण उत्तम गैस के वाह्य कोश को **इलेक्ट्रानों का अष्टक** कहते हैं। सारणी 5.3 में ध्यान देने योग्य बात यह है कि प्रत्येक उत्तम गैस में इस प्रकार का एक वाह्य कोश होता है।

द्वितीय लघु आवर्त के परमाणुओं को भी इसी प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है :—

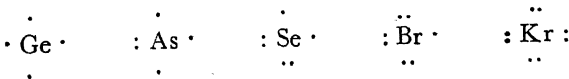
Na·   Mg: Al:·   ·Si: :P:·   :S: :Cl: :A:

सोडियम से लेकर आर्गन तक के परमाणुओं के वाह्य इलेक्ट्रान *M* कोश में स्थान ग्रहण करते हैं। आर्गन तक पहुँचते पहुँचते इस कोश में 4 इलेक्ट्रान-युग्म हो जाते हैं और वे चारों आर्बिटलों में स्थान ग्रहण करते हैं। किन्तु सारणी 5.3 के देखने से यह पता चलता है कि इस कोश में 18 इलेक्ट्रान ग्रहण करने की क्षमता है अत: कुल मिलाकर इसमें 9 आर्बिटल होंगे जिनमें से आर्गन में केवल 4 आर्बिटल परिपूर्ण होते हैं।

आवर्त सारणी में आर्गन के पश्चात् के कुछ तत्त्वों के *N* कोश में वाह्य इलेक्ट्रानों की संख्या इस प्रकार है :—

K·   Ca: Sc: ·Ti:

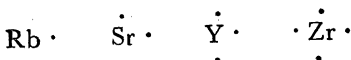
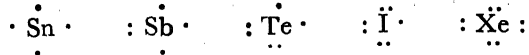
फिर भी आर्वत सारणी के प्रथम दीर्घ आवर्त के पश्चात् के तत्वों में अधिक इलेक्ट्रान *M* कोश के रिक्त आर्बिटलों में स्थान ग्रहण कर लेते हैं। चूँकि आर्गन में आपूरित 4 आर्बिटलों के अतिरिक्त इस कोश में 5 आर्बिटल और शेष रह जाते हैं अत: इस प्रकार से कुल मिलाकर 10 इलेक्ट्रान और प्रविष्ट हो सकते हैं। **दीर्घ आवर्त के मध्य में 10 तत्व *M* कोश में प्रविष्ट इन दस इलेक्ट्रानों के संगत हैं जो लोह संक्रमण तत्व है।**

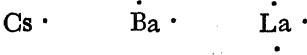
प्रथम दीर्घ आवर्त के अधात्विक तत्वों की इलेक्ट्रानीय संरचना अंकित करते समय केवल *N* कोश के इलेक्ट्रानों को प्रदर्शित किया जाता है, *M* इलेक्ट्रानों को नहीं।

·Ge: :As: :Se: :Br: :Kr:

दीर्घ आवर्त के मध्य के तत्वों की इलेक्ट्रानीय संरचना को प्रदर्शित करने की कोई मान्य विधि नहीं है। कभी *M* कोश के सभी इलेक्ट्रानों को अंकित किया जाता है और कभी उनमें से कुछ को ही।

द्वितीय दीर्घ आवर्त के तत्वों के लिये इलेक्ट्रान-बिन्दु-सूत्र वे ही हैं जो प्रथम दीर्घ आवर्त के संगत तत्वों के

Rb·   Sr: Y: ·Zr:

· Sn · : Sb · : Te · : I · : Xe :

अत्यन्त दीर्घ आवर्त सीज़ियम, बेरियम तथा लैंथनम इन तीनों तत्वों से प्रारम्भ होता है, जिनके बाहरी इलेक्ट्रान O कोश में होते हैं।

Cs · Ba · La ·

लैंथानम के बाद के 14 तत्व लैंथानन हैं। वे N कोश में 14 अधिक इलेक्ट्रानों के प्रविष्ट करने के समान हैं, इससे इसमें कुल मिलाकर इलेक्ट्रानों की संख्या 32 तक पहुँच जाती है। शेष तत्व उन तत्वों के बिल्कुल सदृश हैं जिन्हें आवर्त सारणी में उनके ठीक ऊपर दिखाया गया है और उनकी इलेक्ट्रानीय संरचनायें ठीक उसी प्रकार से प्रदर्शित की जाती है।

अभ्यास

5.1 (क) पुस्तक की सहायता लिये बिना लिथियम से निआन तक के तत्वों के परमाणुओं के इलेक्ट्रान-बिन्दु संकेत लिखिये जिसमें L कोश के 1 से लेकर 8 इलेक्ट्रान तक अंकित कीजिए।

(ख) इन संकेतों के द्वारा इन परमाणुओं के कौन से इलेक्ट्रान प्रदर्शित नहीं किये जा सकते ?

5.2 आवर्त सारणी के समूह I में Li, Na, K, Rb, Cs तथा Fr क्षारीय धातुयें हैं। इनकी परमाणु संख्यायें क्रमशः 3, 11, 19, 37, 55 तथा 87 हैं। (क) आवर्त सारणी में अपने पूर्वगामी उत्तम गैसों से इनकी इलेक्ट्रानीय संरचनायें किस प्रकार विभिन्न हैं ? (ख) इनके इलेक्ट्रान बिन्दु-संकेत लिखिये ?

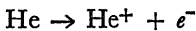
5.3 आवर्त सारणी के समूह VII, में F, Cl, Br, I तथा At हैलोजेन हैं जिनकी परमाणु संख्यायें क्रमशः 9, 17, 35, 53 तथा 85 हैं। इनके इलेक्ट्रान-बिन्दु-संकेत लिखिये और केवल वाह्य कोश के इलेक्ट्रानों को प्रदर्शित कीजिये।

5–6 तत्वों की आयनन ऊर्जाएँ

तत्वों के रासायनिक गुणधर्मों का निश्चयन उनके परमाणुओं में इलेक्ट्रानों की संख्या तथा इलेक्ट्रानों को बाँधने वाली शक्ति के द्वारा किया जाता है।

हीलियम परमाणु में दो इलेक्ट्रान होते हैं जिनमें से दोनों ही नाभिक के आकर्षण द्वारा दृढ़ता से बँधे होते हैं। यदि ऊर्जा सहज ही उपलब्ध हो तो इनमें से एक इलेक्ट्रान को विलगाना सम्भव हो सकता है।

जिस अभिक्रिया पर हम विचार कर रहे हैं वह है :

$$He \rightarrow He^+ + e^-$$

यहाँ पर He^+ **हीलियम आयन** का संकेत है। हीलियम आयन में एक हीलियम नाभिक, और एक इलेक्ट्रान, होता है। नाभिक में +2e आवेश और इलेक्ट्रान में −e आवेश रहता है। इस प्रकार हीलियम आयन में अवशिष्ट आवेश +e होता है। इस अभिक्रिया से हीलियम परमाणु **आयनित** हो जाता है।

रसायन में आयनों का बड़ा महत्व है अतः हम आयन* शब्द की परिभाषा दे रहे हैं।

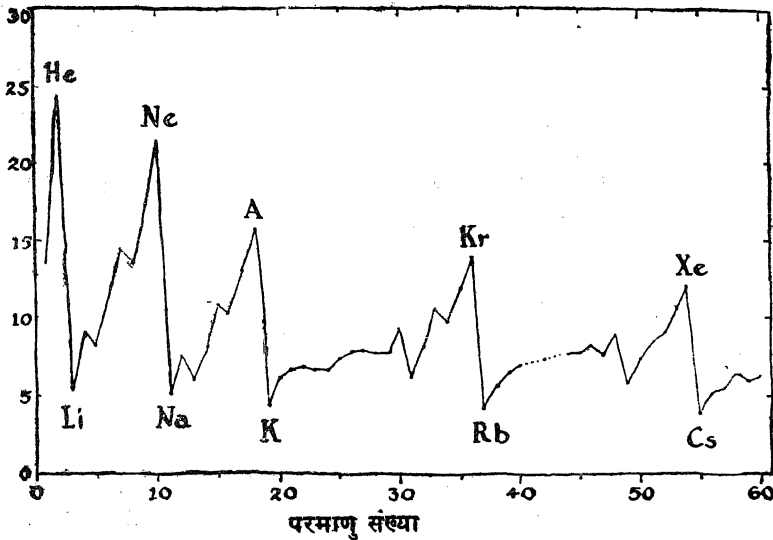
आयन एक परमाणु या परमाणु समूह है जो विद्युत्-रीति से उदासीन न होकर धनात्मक या ऋणात्मक विद्युत् आवेश वहन करता है।

जब नाभिक (या नाभिकों) के चारों ओर चक्कर लगाने वाले इलेक्ट्रानों की संख्या परमाणु संख्या के बराबर (या परमाणु संख्याओं के योग के बराबर) होती है तो परमाणु (या परमाणु समूह) विद्युत्-रीति से उदासीन होता है। यदि एक या अधिक इलेक्ट्रान कम हो जायँ तो धन आयन बनेगा और यदि एक या अधिक इलेक्ट्रान और मिल जायँ तो ऋण आयन बनेगा।

आयनन वह प्रक्रम है जिसके द्वारा इलेक्ट्रानों को विलग करके या उन्हें मिला करके उदासीन परमाणुओं या अणुओं से आयन उत्पन्न किये जाते हैं।

एक इलेक्ट्रान को विलग करने में जितनी ऊर्जा की आवश्यकता होती है वह परमाणु की **आयनन ऊर्जा** कहलाती है। यह मात्रा इलेक्ट्रान-वोल्टों (ev) में व्यक्त की जाती है; एक इलेक्ट्रान-वोल्ट 23053 कैलारी/मोल के तुल्य है।

हीलियम की प्रथम तथा द्वितीय आयनन ऊर्जायें (एक इलेक्ट्रान अथवा दो इलेक्ट्रानों के विलगाने से) क्रमशः 24.48 तथा 54.14 इ० वो० (ev) हैं। परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों के अध्ययन से अन्य परमाणुओं के लिये भी ये मान ज्ञात किये जा चुके हैं।

सारणी 5.5 में हाइड्रोजन से लेकर आर्गन तक के तत्वों की आयनन ऊर्जायें दी गई हैं और प्रथम साठ तत्वों के प्रथम आयनन ऊर्जा के मानों को चित्र 5.4 में आलेखित किया गया है:

चित्र 5.4 परमाणु संख्या 1 वाले तत्व हाइड्रोजन से लेकर परमाणु संख्या 60 वाले तत्व नायोडीमियम के परमाणुओं के प्रथम इलेक्ट्रान की आयनन ऊर्जा, इलेक्ट्रान वोल्टों में प्रदर्शित है। इस चित्र में अत्युच्च एवं अतिनिम्न आयनन ऊर्जा वाले तत्वों के संकेत दिये हुये हैं।

*आयन शब्द ग्रीक शब्द से व्युत्पन्न है जिसका अर्थ है जाना या गति करना।

सारणी 5–5

		इलेक्ट्रान की संख्याएँ					आयनन ऊर्जायें (इलेक्ट्रान वोल्ट)			
Z	तत्व	1s	2s	2p	3s	3p	प्रथम	द्वितीय	तृतीय	चतुर्थ
1	H	1					13.60			
2	He	2					24.58	54.40		
3	Li	2	1				5.39	75.62	122.42	
4	Be	2	2				9.32	18.21	153.85	217.66
5	B	2	2	1			8.30	25.15	37.92	259.30
6	C	2	2	2			11.26	24.38	47.86	64.48
7	N	2	2	3			14.54	29.61	47.43	77.45
8	O	2	2	4			13.61	35.15	54.93	77.39
9	F	2	2	5			17.42	34.98	62.65	87.23
10	Ne	2	2	6			21.56	41.07	64.7	97.16
11	Na	2	2	6	1		5.14	47.29	71.65	98.88
12	Mg	2	2	6	2		7.64	15.03	80.12	109.29
13	Al	2	2	6	2	1	5.98	18.82	28.44	119.96
14	Si	2	2	6	2	2	8.15	16 34	33.46	45.13
15	P	2	2	6	2	3	11.0	19.65	30.16	51.35
16	S	2	2	6	2	4	10.36	23.4	35.0	47.29
17	Cl	2	2	6	2	5	13.01	23.80	39.90	53.5
18	A	2	2	6	2	6	15.76	27.62	40.90	59.79

अभ्यास

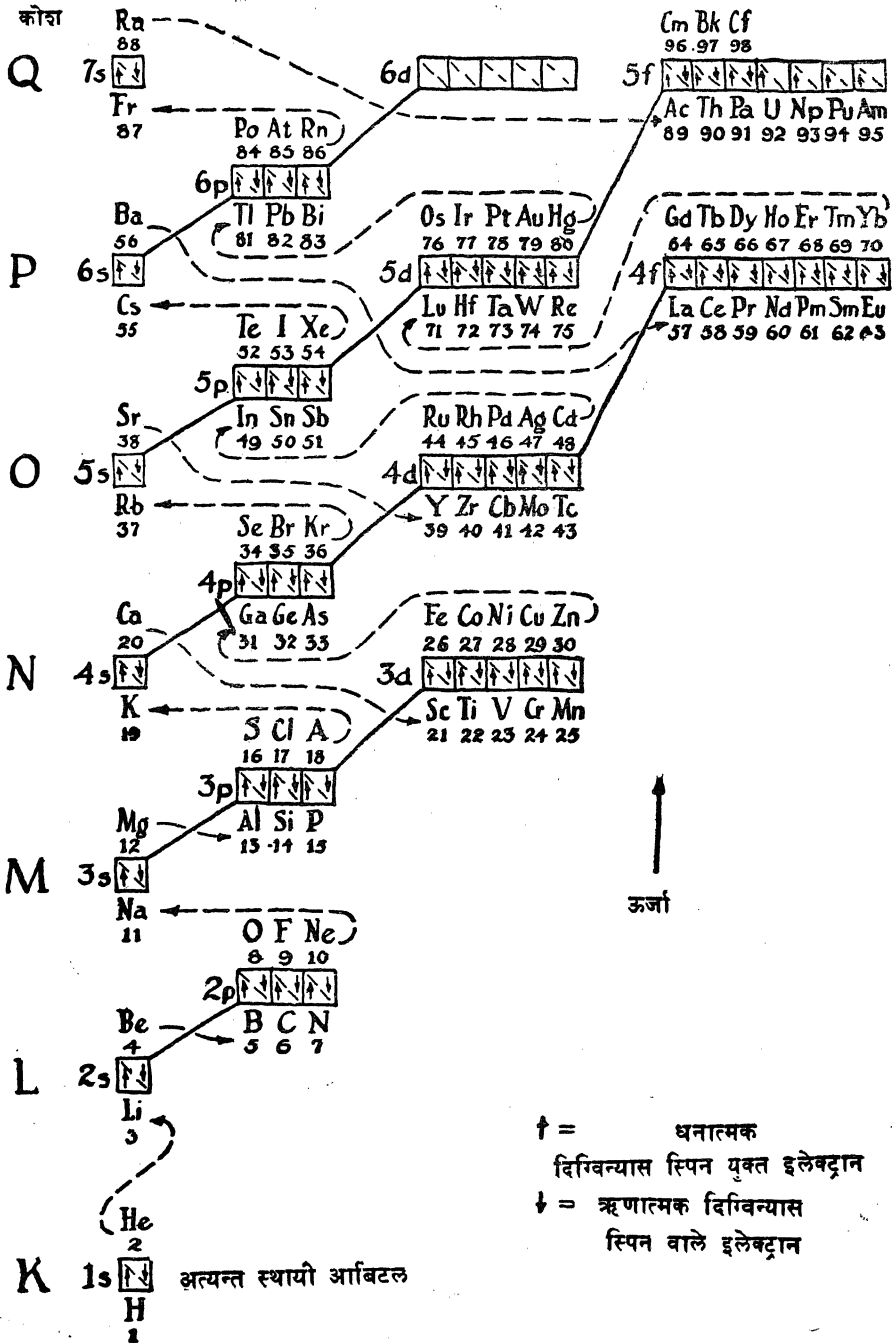
5.4 हीलियम की प्रथम आयनन ऊर्जा 24.58 इ० वो० है तथा द्वितीय 54.40 इ० वो ०। प्रत्येक दशा में 1s इलेक्ट्रान निकाल लिया जाता है। क्या आप बता सकते हैं कि दूसरा इलेक्ट्रान प्रथम की अपेक्षा इतनी दृढ़ता से क्यों बँधा रहता है ?

5.5 Li^+ तथा Be^+ की इलेक्ट्रान संरचनायें क्या हैं ? लिथियम की द्वितीय आयनन ऊर्जा बरिलियम से क्यों अधिक है ?

5–7 ऊर्जा-स्तर रेखाचित्र

चित्र 5.5 में सभी परमाणुओं के समस्त इलेक्ट्रानों के वितरण को प्रदर्शित करने वाला एक रेखाचित्र प्रस्तुत है ।

प्रत्येक आर्बिटल को एक वर्गाकृति द्वारा प्रदर्शित किया गया है। सबसे स्थायी आर्बिटल 1s आर्बिटल है जो रेखाचित्र के निचले भाग में है। चित्र में यह प्रदर्शित किया गया है कि स्थायी आर्बिटल से कम स्थायी आर्बिटल तक इलेक्ट्रान को ऊपर उठाने में ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

इसमें क्रमिक ढंग से इलेक्ट्रानों के अन्तः-प्रवेश को दिखाया गया है। प्रथम तथा द्वितीय इलेक्ट्रान 1s आर्बिटल में प्रवेश करते हैं; बाद के दो इलेक्ट्रान 2s आर्बिटल में, आगे के छः 2p आर्बिटल में—आदि आदि। इस क्रम को तीर द्वारा दर्शाया गया है। प्रत्येक तत्व के संकेत तथा उनकी परमाणु संख्यायें उदासीन परमाणु में वाह्यतम इलेक्ट्रान (सबसे कम दृढ़ता से गृहीत इलेक्ट्रान) के पार्श्व में दिखाई गई है ।

चित्र 5.5 तत्वों के इलेक्ट्रान कोशों एवं उपकोशों के ऊर्जास्तर आरेख।

आर्बिटलों में इलेक्ट्रानों का वितरण परमाणु का इलेक्ट्रान-विन्यास कहलाता है। यह उपकोश के संकेतों के ऊपर प्रत्येक उपकोश में प्राप्य इलेक्ट्रानों की संख्या को अंकित करके प्रदर्शित किया जाता है। इस प्रकार हीलियम का इलेक्ट्रान-विन्यास $1s^2$ और नाइट्रोजन का $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ है।

भारी परमाणुओं में दो या अधिक इलेक्ट्रान-विन्यासों की ऊर्जा प्रायः समान हो सकती है और चित्र 5.5 में प्रदर्शित रेखाचित्र में कुछ स्वेच्छाचारिता हो सकती है। प्रत्येक तत्व के लिये प्रदर्शित विन्यास या तो स्वतन्त्र परमाणु (गैस में) की सबसे स्थायी दशा के हैं या सबसे स्थायी दशा के सन्निकट के।

सन् 1925 में यह खोज की गई कि इलेक्ट्रान का एक चक्रण (स्पिन) होता है—यह एक कक्षा में उसी प्रकार परिक्रमा करता है जिस प्रकार पृथ्वी अपनी कक्षा में उत्तरी तथा दक्षिणों ध्रुवों से होकर परिक्रमा करती है। इलेक्ट्रान अपने चक्रण को दो विधियों में से किसी एक प्रकार अभिविन्यासित कर सकता है। **दो इलेक्ट्रान एक ही आर्बिटल में तभी स्थान ग्रहण कर सकते हैं जब उनके चक्रण (स्पिन) विपरीत हों** (अर्थात् विपरीत दिशाओं में अभिवि-न्यासित हों)। चित्र 5.5 में चक्रणों को तीरों द्वारा प्रदर्शित किया गया है।

उपर्युक्त कथन (दो इलेक्ट्रान एक ही आर्बिटल में तभी स्थान...विपरीत हों) **पॉली का अपवर्जन नियम है।** डब्लू० पॉली (जन्म 1900) ऐसा व्यक्ति था जिसने पहले पहल यह प्रेक्षित किया कि एक इलेक्ट्रान, दूसरे इलेक्ट्रान को, जिसके चक्रण का अभिविन्यास समान हो, उसके आर्बिटल से, जिसे वह ग्रहण किये है पृथक् कर सकता है। अतः केवल दो इलेक्ट्रान (इलेक्ट्रान युग्म) ही एक आर्बिटल में स्थान ग्रहण कर सकते हैं और उनके चक्रण विपरीत होने चाहिये।

ध्यान रहे कि कुछ परमाणुओं के इलेक्ट्रान बिन्दु-सूत्रों को इस प्रकार लिखने की प्रथा हो गई है कि चित्र 5.5 में प्रदर्शित अयुग्मित इलेक्ट्रानों से अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रान दिखाये जाते हैं। उदाहरणार्थ, अनुभाग 5.5 में कार्बन के लिए .Ċ. इलेक्ट्रान बिन्दु प्रणाली अंकित की गई थी। इस संकेत से $1s^2$ 2s 2p 2p 2p विन्यास का बोध होता है जिसमें 4 अयुग्मित इलेक्ट्रान रहते हैं जबकि चित्र 5.5 में इसका विन्यास $1s^2 2s^2$ 2p 2p दिया गया है जिसमें केवल दो अयुग्मित इलेक्ट्रान हैं। रासायनिक कार्यों के लिये प्रथम विन्यास ही अधिक उपयोगी है। आपको इलेक्ट्रान-बिन्दु संकेतों का प्रयोग सुविधाजनक प्रतीत हो सकता है किन्तु ये चित्र 5.5 में अंकित संकेतों से रंचमात्र ही विभिन्न होंगे।

अगला अध्याय

उत्तम गैसों के गुणधर्मों एवं उनकी इलेक्ट्रानीय संरचनाओं की विवेचना करने के पश्चात् अब हम दूसरे तत्वों को लेंगे। प्रथम तत्व, हाइड्रोजन का विवरण अगले अध्याय के पूर्व भाग में दिया गया है। चूँकि प्रस्तुत अध्याय में हमने हीलियम (Z=2) का विवरण दिया है अतः इसके बाद लिथियम (Z=3) तथा इसके सगोत्रियों पर विचार करना तर्कसंगत होगा। किन्तु हम इस क्रम से कुछ हटकर हाइड्रोजन के तुरन्त बाद ऑक्सिजन (Z=8) को लेंगे क्योंकि ऑक्सिजन के यौगिकों की अतीव महत्ता है।

अभ्यास

5.6 (क) फ्लुओरीन का इलेक्ट्रानीय विन्यास क्या है? (चित्र 5.5 देखकर समस्त नौ इलेक्ट्रान दिखाइये। याद रहे कि उपकोश में तीन 2p कक्षक होंगे)।

(ख) इसके परमाणु में कितने इलेक्ट्रान-युग्म हैं ? वे किन आर्बिटलों में स्थान ग्रहण करते हैं ?

(ग) इसमें कितने अयुग्मित इलेक्ट्रान हैं ? ये किन आर्बिटलों में स्थान ग्रहण करते हैं।

5.7 (क) चित्र 5.5 के अनुसार बेरिलियम तथा बोरन के इलेक्ट्रान-विन्यास क्या हैं ?
(ख) इनसे कौन कौन इलेक्ट्रान-बिन्दु संकेत द्योतित होते हैं ?

(ग) इन परमाणुओं के कौन कौन से रासायनिक इलेक्ट्रान बिन्दु संकेत हैं ? (इनमें अधिक संख्या में अयुग्मित इलेक्ट्रान होते हैं)

5.8 क्या आप $Z = 102$ वाले तत्त्व का, जो अभी तक बनाया नहीं गया, इलेक्ट्रान-विन्यास समस्त 102 इलेक्ट्रानों को दिखलाते हुये लिख सकते हैं ? प्रत्येक कोश ($K, L, M, N, O, P, Q,$) में कितने इलेक्ट्रान होंगे ?

प्रस्तुत अध्याय में परिचय कराये गये विचार एवं शब्द

आवर्त नियम, आवर्त सारणी।

2,8,8,18,18,32 तत्वों के क्रमानुगत आवर्त तत्वों के समूह, सगोत्री, धातुयें, उपधातुयें, अधातुयें।

उत्तम गैसें—हीलियम, निऑन, क्रिपटान, जीनान, रेडॉन ।

हाइड्रोजन परमाणु की इलेक्ट्रानीय संरचना ।

उत्तम गैसों की इलेक्ट्रानीय संरचना, इलेक्ट्रान कोश, उपकोश, आर्बिटल, इलेक्ट्रान युग्म।

आयन, आयनन, आयनन ऊर्जा। ऊर्जा स्तर रेखाचित्र।

परमाणुओं के इलेक्ट्रान विन्यास। इलेक्ट्रान चक्रण। पॉली का अपवर्जन सिद्धान्त।

अभ्यास

5.9 आवर्त सारणी देखे बिना किन्तु प्रत्येक पंक्ति में तत्वों की संख्या (2,8,8,18,18,32) स्मरण रखते हुये यह बताइये कि 9,10,11,17,19,35,37,54, ये संख्यायें किन तत्वों की परमाणु संख्यायें हैं ?

5.10 आवर्त सारणी का रेखाचित्र खींचिये और अपनी स्मरणशक्ति से उसमें प्रथम अठारह तत्व, तथा शेष क्षारीय धातुओं, हैलोजेन तथा उत्तम गैसों की पूर्ति कीजिये।

5.11 सारणी 5.2 में दिये हुये ऑकड़ों के बहिर्वेशन द्वारा तत्व 118 के परमाणु भार, गलनांक, तथा क्वथनांक के निकटतम मानों की भविष्यवाणी कीजिये। इसके रासायनिक गुणधर्म क्या होंगे ?

5.12 सर्वप्रथम हीलियम की प्राप्ति कहाँ हुई ? इस समय इस तत्व का प्रधान स्रोत क्या है ?

5.13 विभिन्न उत्तम गैसों के अधिक से अधिक उपयोगों की सूची बनाइये।

5.14 क्लोरीन तथा तत्व 119 की अभिक्रिया से जो यौगिक बनेगा उसके सूत्र, रंग, विलेयता, स्वाद तथा गलनांक के विषय में आप कौन कौन सी भविष्यवाणियाँ करेंगे ?

5.15 मुख्य धात्विक गुणधर्म कौन कौन से हैं? धात्विक गुणधर्मों वाले तत्व आवर्त सारणी में कहाँ कहाँ स्थित हैं?

5.16 निम्न तत्वों का वर्गीकरण धातुओं, उपधातुओं या अधातुओं में कीजिये :
पोटैसियम, आर्सेनिक, ऐल्यूमिनियम, ज़ीनान, ब्रोमीन, सिलिकन, फास्फोरस।

संदर्भ ग्रंथ

मैरी एल्विरा बीक्स कृत Discovery of Elements
जर्नल आफ केमिकल एजुकेशन, ईस्टन, चौथा संस्करण, 1939।

आवर्त प्रणाली के सम्बन्ध में इधर कई लेख Journal of Chemical Education में प्रकाशित हुये हैं।

६

हाइड्रोजन तथा आक्सिजन

हाइड्रोजन तथा आक्सिजन अन्य तत्वों के साथ अनेक यौगिक बनाते हैं और अनेक रासायनिक अभिक्रियाओं में भाग लेते हैं। इस अध्याय से, इन दोनों तत्वों के अध्ययन के साथ ही हम वर्णनात्मक रसायन का विस्तृत विवेचन प्रारम्भ कर रहे हैं, और अगले अध्याय में भी कार्बन नामक एक अन्य महत्वपूर्ण तत्व के साथ साथ इस तत्व की व्याख्या जारी रखेंगे।

हाइड्रोजन, जिसकी परमाणु संख्या 1 है, अन्य तत्वों से अपने गुणधर्मों में काफी भिन्न है, और यही कारण है कि आवर्त सारणी में सामान्यतः इसे किसी समूह में वर्गीकृत नहीं किया जाता। आक्सिजन, जिसकी परमाणु संख्या आठ है, षष्ठम समूह का प्रथम तत्व है।

कमरे के ताप तथा वायुमण्डलीय दाब पर हाइड्रोजन तथा आक्सिजन दोनों ही गैस हैं। यह अत्यन्त रोचक बात है कि 17 वीं शती के प्रारम्भिक वर्षों तक "गैस" शब्द का प्रयोग ही नहीं हुआ था। इस शब्द का सूत्रपात बेल्जियम के भौतिकशास्त्री जे० बी० वान हेलमाण्ट (1577--1644) द्वारा विभिन्न प्रकार की "वायुओं" की उपस्थिति प्रदर्शित करने की आवश्यकता-पूर्ति के हेतु किया गया। वान हेलमाण्ट ने खोज की कि जब चूने को अम्ल से अभिकृत किया जाता है तो गैस (इसे हम अब कार्बन डाइ आक्साइड कहते हैं) बनती है और यह गैस वायु से भिन्न होती है क्योंकि यह श्वास लेने पर जीवन के लिये उपयोगी नहीं होती और वायु से भारी भी होती है। उसने यह भी ज्ञात किया कि यही गैस किण्वन के द्वारा भी उत्पन्न होती है और इटली की एक गुफा, ग्रोटोडेल केन में भी पाई जाती है जिसमें अन्दर घुसते ही कुत्ते बेहोश हो जाते थे (क्योंकि गुफा की पेंदी में स्थित दरारों से कार्बन-डाइ-आक्साइड निकल कर निचले हिस्से से वायु को स्थानान्तरित कर देती थी)।

सत्रहवीं और अठारहवीं शती में अन्य गैसों की खोजें हुईं जिनमें हाइड्रोजन, आक्सिजन तथा नाइट्रोजन भी सम्मिलित हैं और इनके अनेक गुणधर्मों की जाँच भी की गई। किन्तु सत्रहवीं शती के अन्त तक ही इन तीन गैसों को तत्व के रूप में मान्यता मिली। जब लव्वाज़िए ने यह मान्यता प्रदान की कि आक्सिजन एक तत्व है और दहन आक्सिजन के साथ संयोग करने का प्रक्रम है तो आधुनिक रसायन की नींव पड़ी।

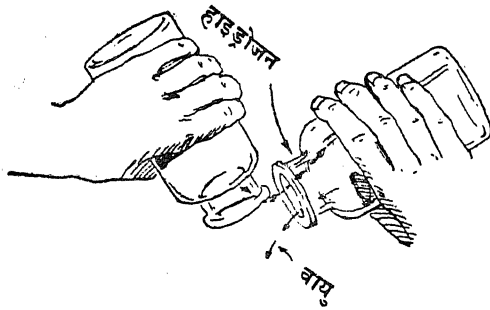
अगले अनुभागों में आक्सिजन तथा हाइड्रोजन के रासायनिक गुणधर्मों के विवेचन के सम्बन्ध में कतिपय रासायनिक सिद्धान्तों की चर्चा भी की जायगी जिनमें हाइड्रोजन तथा

आक्सिजन एवं उनके यौगिकों के गुणधर्मों को दृष्टान्त के रूप में प्रयुक्त किया जावेगा। इसके अतिरिक्त इस अध्याय में रासायनिक नाम तन्त्र अर्थात् जिस भाँति रासायनिक यौगिकों का नामकरण किया जाता है, उसकी भी विवेचना की जायेगी।

6-1 हाइड्रोजन

आवर्त सारणी का प्रथम तत्व, हाइड्रोजन, अद्वितीय है। इसका कोई सगोत्री नहीं है। यह अत्यधिक व्याप्त तत्व है। यह जीवित पदार्थों में तथा अनेक अकार्बनिक पदार्थों में पाया जाता है। हाइड्रोजन के इतने अधिक यौगिक ज्ञात हैं कि किसी दूसरे तत्व के उतने यौगिक नहीं हैं। इसके बाद कार्बन आता है। इसका सबसे महत्वपूर्ण यौगिक जल, H_2O, है।

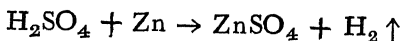
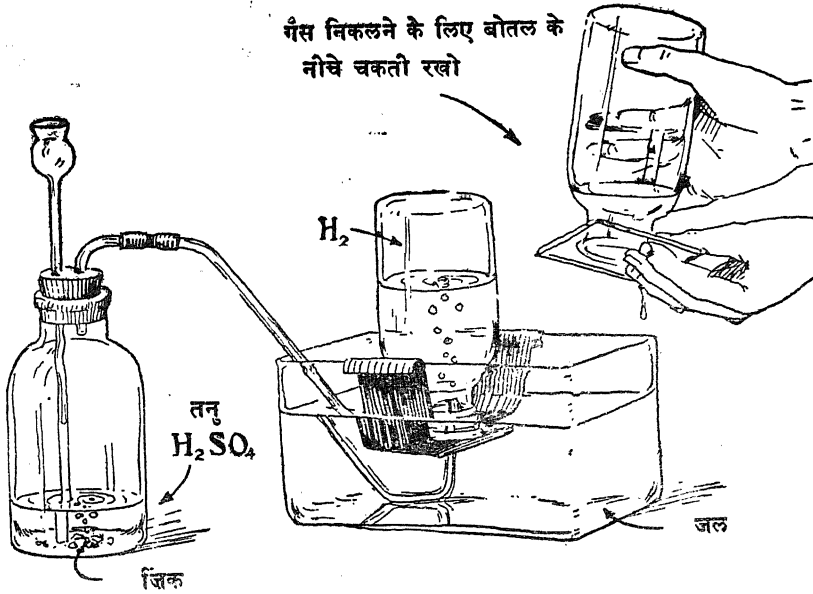
हाइड्रोजन के गुणधर्म

मुक्त हाइड्रोजन, H_2 एक रंगविहीन, गंधरहित तथा स्वादरहित गैस है। समस्त गैसों में यह सबसे हल्की होती है, इसका घनत्व वायु के घनत्व का लगभग 1/14 है (चित्र 6.1)।

चित्र 6.1 वायु के अधःपातन द्वारा एक बोतल से दूसरे बोतल में हाइड्रोजन का डाला जाना।

इसके गलनांक (–259° से० या 14°A) तथा क्वथनांक (–252.7° से०) अत्यन्त निम्न हैं, केवल हीलियम के गलनांक तथा क्वथनांक इससे कम हैं। जैसी आशा की जा सकती है, द्रव हाइड्रोजन समस्त द्रवों में सबसे हलका है, इसका घनत्व 0.070 ग्राम / सेमी०³ है। क्रिस्टलीय हाइड्रोजन भी जिसका घनत्व 0.088 ग्राम / सेमी०³ है, समस्त क्रिस्टलीय पदार्थों में सबसे हलका है। हाइड्रोजन जल में बहुत कम विलेय है, 1 लीटर जल में 0° से० तथा 1 वायु० दाब पर 21.5 मिली० हाइड्रोजन गैस विलयित होती है। जैसे-जैसे ताप बढ़ाया जाता है यह विलेयता घटती जाती है और गैस के दाब बढ़ाने से यह बढ़ जाती है।

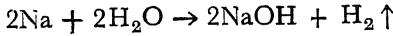
हाइड्रोजन का बनाना

प्रयोगशाला में हाइड्रोजन किसी एक अम्ल यथा गन्धकाम्ल, H_2SO_4, एवं किसी एक धातु, यथा जिंक की अभिक्रिया से सरलतापूर्वक तैयार की जा सकती है। चित्र 6.2 में इस कार्य के लिये आवश्यक उपकरण दिखाया गया है। अभिक्रिया का समीकरण इस प्रकार है—

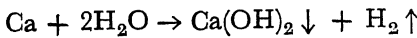
$$H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$

चित्र 6.2 प्रयोगशाला में हाइड्रोजन तैयार करना ।

इस समीकरण में हाइड्रोजन के सूत्र के निकट दर्शित सीधी तीर का प्रयोग यह दिखाने के लिये होता है कि हाइड्रोजन गैस रूप में है और अभिक्रिया के क्षेत्र से निकल जा सकती है।*

कुछ धातुओं पर जल या भाप की अभिक्रिया से भी हाइड्रोजन का निर्माण किया जा सकता है। सोडियम तथा इसके सगोत्री जल के साथ इतनी तीव्रता से अभिक्रिया करते हैं और इतनी ऊष्मा उत्पन्न होती है जिससे कि मुक्त हाइड्रोजन प्रज्ज्वलित हो उठती है। कभी-कभी सीस तथा सोडियम की मिश्रधातु, जो कम तीव्रता से अभिक्रिया करती है, हाइड्रोजन के निर्माण में प्रयुक्त होती है। जल के साथ सोडियम की अभिक्रिया का समीकरण निम्न प्रकार है :

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$$

इस प्रकार से उत्पन्न NaOH, सोडियम हाइड्रोक्साइड कहलाता है।

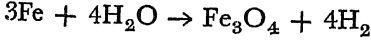
कैलसियम भी जल के साथ अभिक्रिया करता है किन्तु कम तीव्रता से। प्रयोगशाला में धात्विक कैलसियम तथा जल की अभिक्रिया से अत्यन्त सरल एवं सुरक्षित ढंग से हाइड्रोजन तैयार की जा सकती है। इस अभिक्रिया का समीकरण है—

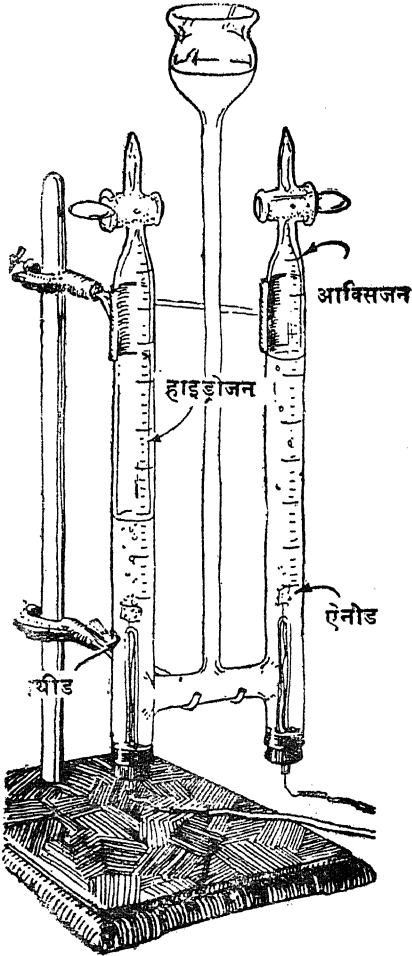
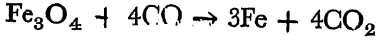
$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$$

$Ca(OH)_2$ को कैलसियम हाइड्रोक्साइड कहते हैं। कैलसियम हाइड्रोक्साइड जल में अधिक विलेय नहीं है अतः जल के साथ धात्विक कैलसियम की अभिक्रिया की अवधि में ही कैलसियम हाइड्रोक्साइड का सफेद अवक्षेप बन जाता है।

*किसी सूत्र के निकट अधोमुख सीधी तीर यह प्रदर्शित करती है कि विलयन में से पदार्थ अवक्षेपित हो रहा है।

उपर्युक्त समीकरणों से यह देखा जा सकता है कि सोडियम तथा कैलसियम धातुओं में से प्रत्येक जल के साथ अभिक्रिया करके उसमें निहित केवल आधी हाइड्रोजन को मुक्त कर पाता है।

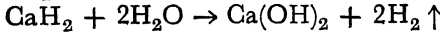
उद्योग में उपयोग आने वाली अधिकांश हाइड्रोजन लोह पर भाप की अभिक्रिया से उत्पन्न की जाती है। लगभग 600° ताप तक गरम किये गये लोह के रेतन के ऊपर एक बाष्पित्र से भाप प्रवाहित की जाती है। जो अभिक्रिया घटित होती है वह इस प्रकार है:

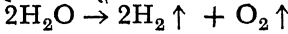
$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$

इस प्रकार से उपयोग में आने के कुछ समय बाद लोह अधिकतर लोह ऑक्साइड, Fe_3O_4, में परिवर्तित हो जाता है। लोह के पुनर्जनन के हेतु गरम ऑक्साइड के ऊपर कार्बन मोनोऑक्साइड, CO, प्रवाहित की जाती है—

$$Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 3Fe + 4CO_2$$

चित्र 6.3 जल अपघटन के लिए प्रयुक्त उपकरण।

इस अभिक्रिया से कार्बन मोनोऑक्साइड कार्बन डाइऑक्साइड, CO_2 में परिवर्तित हो जाती है। इस प्रकार लोह को बारम्बार उपयोग में लाया जा सकता है।

धात्विक हाइड्राइड (धातु तथा हाइड्रोजन का यौगिक) पर जल की अभिक्रिया से भी हाइड्रोजन तैयार की जा सकती है। इस प्रकार निम्न अभिक्रिया के अनुसार कैलसियम हाइड्राइड, CaH_2, से हाइड्रोजन उत्पन्न होती है :

$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$

हाइड्रोजन (ऑक्सिजन के साथ) को जल के विद्युत् अपघटन द्वारा भी तैयार किया जा सकता है। विशुद्ध जल में विद्युत्धारा बिलकुल नहीं चालित होती किन्तु यदि इसमें लवण विलयित कर दिया जाय तो यह सुचालक बन जाता है। जब इस प्रकार के विलयन में दो इलेक्ट्रोड प्रविष्ट करके उपयुक्त विद्युत् विभवान्तर (वोल्टता अन्तर) व्यवहृत किया जाता है तो एक इलेक्ट्रोड (कैथोड) पर हाइड्रोजन मुक्त होती है और दूसरे इलेक्ट्रोड (ऐनोड) पर आक्सिजन। विद्युत्धारा के द्वारा किसी पदार्थ के अपघटन की ऐसी क्रिया को विद्युत्-अपघटन कहते हैं। इस क्रिया के सिद्धान्त की विवेचना बाद के अध्याय (अध्याय 10) में होगी। सम्पूर्ण अभिक्रिया, जो घटित होती है, उसे

$$2H_2O \rightarrow 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

समीकरण द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

इस प्रकार प्रत्येक आक्सिजन अणु के साथ हाइड्रोजन के दो अणु बनते हैं।

हाइड्रोजन की खोज का इतिहास

सोलहवीं सदी के प्रारम्भ में ही ज्ञात हो चुका था कि जब इस्पात के रेतन या लोहे की कीलों पर सल्फ्यूरिक अम्ल क्रिया करता है तो एक ज्वलनशील गैस उत्पन्न होती है। आक्सफोर्ड में राबर्ट बॉयल ने यह निरीक्षण किया कि उसके वायु पम्प द्वारा उत्पन्न किये गये विरलित वायुमण्डल में हाइड्रोजन नहीं जल सकती। सन् 1781 में हेनरी कैवेंडिश ने यह प्रदर्शित किया कि जब हाइड्रोजन और आक्सिजन संयोग करती हैं तो जल बनता है। किन्तु वह यह नहीं पहचान सका कि यह हाइड्रोजन मूल रूप में जल से उत्पन्न हुई या अम्ल से; इसके विपरीत उसने यह सोचा कि यह अम्ल से अभिक्रिया करने वाली धातु से उत्पन्न हुई होगी। कैवेंडिश ने हाइड्रोजन का नाम "ज्वलनशील वायु" रखा था। लव्वाज़िए ने इस तत्व का नाम हाइड्रोजन (जल निर्मायक, ग्रीक शब्द हाइडर= जल तथा ज़ेनरेरे=उत्पन्न करना) रखा।

उद्योग में हाइड्रोजन के उपयोग

हाइड्रोजन की अत्यधिक मात्रायें बिनौले तथा ह्वेल जैसे तैलों का ठोस वसाओं में परिवर्तित करने के उद्योग में प्रयुक्त होती हैं, जिन्हें भोज्य पदार्थों की भाँति काम में लाया जाता है अथवा उनसे साबुन बनाया जाता है।* हल्केपन के कारण हाइड्रोजन को गुब्बारों में भरने के लिये काम में लाया जा सकता है। अन्य गैसों की अपेक्षा विशेषकर वायु की अपेक्षा हाइड्रोजन में उच्चतर ऊष्मा चालकता तथा निम्नतर श्यानता होती है जिसके कारण इसे कभी-कभी अवरुद्ध प्रणाली में बड़े-बड़े जनित्रों के धात्रों (आर्मेचरों) के आसपास प्रशीतन गैस के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

6–2 ऑक्सिजन

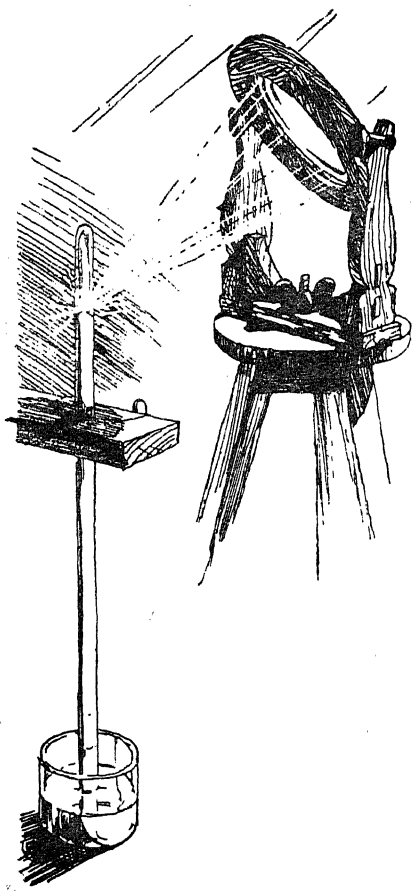
ऑक्सिजन का प्राप्तिस्थान

ऑक्सिजन पृथ्वी की पपड़ी में पाये जाने वाले तत्वों में सबसे अधिक व्यापक तत्व है। भार के अनुसार जल का 89%, वायु का 23% (आयतन के अनुसार 21%) तथा सामान्य खनिजों (सिलिकेटों) का प्रायः 50% आक्सिजन से निर्मित है। सारणी 6.1 में वायुमण्डल का औसत सघटन दिया जा रहा है—

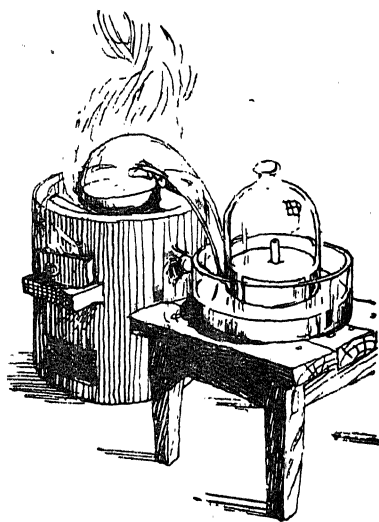
*यह प्रक्रम तैलों का **हाइड्रोजनीकरण** कहलाता है।

सारणी 6-1

वायुमण्डल का संघटन

पदार्थ	शुष्क वायु में आयतन का प्रतिशत	पदार्थ	शुष्क वायु में आयतन का प्रतिशत
नाइट्रोजन	78.03	निऑन	0.0018
आक्सिजन	20.99	हीलियम	0.0005
आर्गन	0.93	क्रिपटान	0.0001
कार्बन डाइ-ऑक्साइड	0.03	ओज़ोन	0.00006
हाइड्रोजन	0.01	जीनान	0.000009

चित्र 6.4

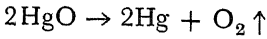
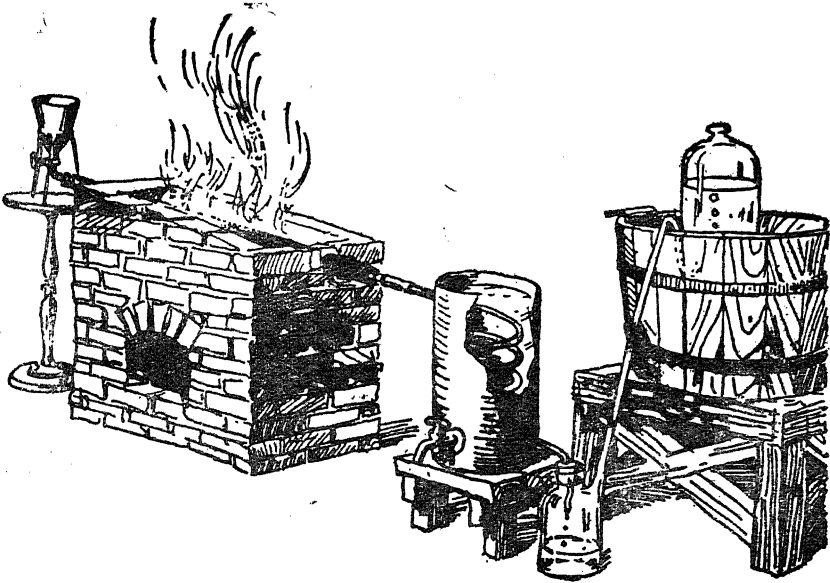
चित्र 6.5

चित्र 6.4 प्रीस्टले द्वारा मरक्यूरिक आक्साइड को आतशी काँच द्वारा गरम करके आक्सिजन तैयार करने के लिए प्रयुक्त विधि।

चित्र 6.5 लव्वाज़िए द्वारा प्रयुक्त उपकरण, जिससे यह सिद्ध होता है कि जब पारद को वायु के सम्पर्क में गरम किया जाता है तो वायु का $\frac{1}{5}$ आयतन पारद के साथ संयोग करता है।

ऑक्सिजन की खोज

इंगलैंड स्थित मैनचेस्टर के जोसेफ प्रीस्टले (1733-1804) ने सन् 1774 में एक ऐसी गैस की खोज की घोषणा की जो दहन में वायु की अपेक्षा अधिक सहायक सिद्ध हुई। उसने बेलन (सिलिंडर) में रखे पारे के ऊपर लाल मरक्यूरिक ऑक्साइड को गरम करके इस गैस को तैयार किया था। ऐसा प्रतीत होता है कि इससे भी पूर्व 1773 ई० में स्वीडनवासी के० डब्लू० शीले ने आक्सिजन को तैयार कर लिया था किन्तु उसके कार्य का विवरण सन् 1777 तक प्रकाशित नहीं हो सका।

मरक्यूरिक नाइट्रेट, $Hg(NO_3)_2$ को गरम करने से लाल मरक्यूरिक ऑक्साइड, HgO, बनता है और मरक्यूरिक नाइट्रेट स्वयं पारे पर नाइट्रिक अम्ल, HNO_3 की अभिक्रिया से तैयार किया जाता है। प्रीस्टले ने यह ज्ञात किया कि जब मरक्यूरिक ऑक्साइड को उच्च ताप तक गरम किया जाता है तो वह अपघटित हो जाता है और ऑक्सीजन मुक्त होती है :—

$$2HgO \rightarrow 2Hg + O_2 \uparrow$$

ऑक्सिजन प्राप्त करने की दृष्टि से प्रीस्टले ने मरक्यूरिक ऑक्साइड को एक बन्द नली में रखे पारे के ऊपर प्रविष्ट किया और नली के खुले हुये निचले सिरे को पारद अवगाह की सतह के नीचे डुबो दिया। तब उसने मरक्यूरिक ऑक्साइड को एक आतशी शीशे (एक काँच का बड़ा ताल, चित्र 6.4) की सहायता से गरम किया और ऑक्सिजन को पारे के ऊपर एकत्र किया। उसने यह देखा कि वायु की अपेक्षा इस गैस में पदार्थ अधिक तीव्रता से जलते हैं।

चित्र 6.6 तप्त लौह छीलनों के ऊपर भाप प्रवाहित करके जल के विश्लेषण करने के लिए लव्वाज़िए का उपकरण। अनअपघटित भाप को शीतलित कुंडली में जल में संघनित किया जाता है और हाइड्रोजन जल के ऊपर मर्तबान में एकत्रित होती है।

प्रीस्टले के इस कार्य की जानकारी के पश्चात् सन् 1775 में लव्वाज़िए ने दहन की प्रकृति और धातुओं के आक्सीकरण सम्बन्धी अपने कार्य की सूचना दी और अपने नवीन दहन सिद्धान्त को सबके समक्ष रखा। उसने यह प्रदर्शित किया कि फास्फोरस या पारद द्वारा वायु के आयतन का $\frac{1}{5}$ (जब देर तक गर्म किया जाता है) प्रयुक्त हो जाता है और इस प्रकार से प्राप्त मरक्यूरिक ऑक्साइड को खूब गरम करने से वायु के आयतन में कमी के बराबर एक गैस पुनः प्राप्त की जा सकती है। उसने यह दिखलाया कि यह गैस दहन में अत्यन्त सहायक होती है और श्वास लेने पर जीवनदात्री है। लव्वाज़िए द्वारा प्रयुक्त उपकरण चित्र6.5 में चित्रित है। सन् 1783 ई० में लव्वाज़िये ने गर्म लोहे की रेतन के ऊपर भाप प्रवाहित करके (चित्र 6.6) जल का विश्लेषण किया। उसने इस नवीन गैस का नाम ऑक्सिजन रखा (ग्रीक आक्सिस=अम्ल तथा जेनान=उत्पन्न करना) क्योंकि त्रुटि के कारण उसने यह सोचा कि यह समस्त अम्लों का एक घटक है।

निर्माण तथा गुणधर्म

सामान्य आक्सिजन में द्विपरमाणुक अणु, O_2, होते हैं। यह रंगहीन, गंधहीन गैस है और जल में अत्यल्प विलेय है–0° से० तथा 1 वायु० दाब पर 1 लिटर जल में 48.9 मिली० आक्सिजन विलेय है। क्वथनांक पर (-183° से० पर) आक्सिजन एक पीत-नीले द्रव में संघनित हो जाती है और अधिक प्रशीतन पर–218.4° से० पर यह पीत-नीले क्रिस्टलीय ठोस में जम जाती है।

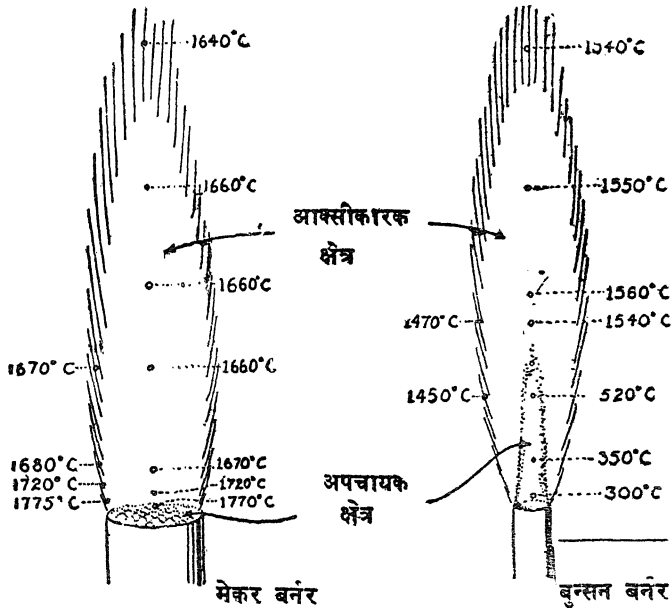
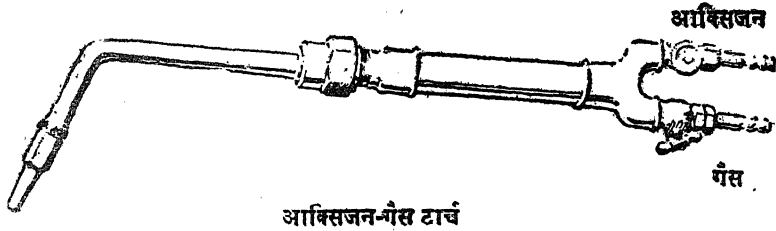
प्रयोगशाला में पोटैसियम क्लोरेट, $KClO_3$ को गरम करने से ऑक्सिजन सरलता से तैयार की जा सकती है :

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2 \uparrow$$

यदि अल्प मात्रा में मैंगनीज़ डाइ ऑक्साइड मिला दिया जाय तो पोटैसियम क्लोरेट के गलनांक से ऊपर के ताप पर ही यह अभिक्रिया सरलता से अग्रसर होती है। यद्यपि मैंगनीज डाइ ऑक्साइड पोटैसियम क्लोरेट से अक्सिजन के निकलने की दर को त्वरित करता है किन्तु स्वयं परिवर्तित नहीं होता। जिस किसी पदार्थ में किसी प्रकार के सार्थक परिवर्तन हुये बिना किसी रासायनिक अभिक्रिया को त्वरित करने का गुणधर्म वर्तमान हो तो वह **उत्प्रेरक** कहलाता है और वह उस अभिक्रिया को **उत्प्रेरित** करते हुये कहा जाता है।

व्यापारिक मात्रा में आक्सिजन का निर्माण द्रव वायु के आसवन द्वारा होता है। आक्सिजन से अधिक गाष्पशील होने के कारण द्रव वायु में से सर्वप्रथम नाइट्रोजन ही बाष्पीकृत होता है। बाष्पन की दशाओं को ठीक से नियन्त्रित करने पर प्रायः विशुद्ध आक्सिजन प्राप्त हो सकता है। आक्सिजन को इस्पात के सिलिंडरों (बेलनों) में 100 या अधिक वायुमण्डल पर संग्रह करके जहाजों द्वारा बाहर भेजा जाता है। हाइड्रोजन के साथ ही कुछ आक्सिजन व्यापारिक विधि से जल के विद्युत् अपघटन द्वारा तैयार की जाती है।

आक्सिजन के उपयोग

साधारण ज्वाला के द्वारा मुक्त ऊर्जा का बहुत बड़ा अंश वायु की नाइट्रोजन को ज्वाला ताप तक गर्म करने के लिए आवश्यक होता है अतः वायु के स्थान पर विशुद्ध आक्सिजन का प्रयोग करने से उच्चतर ज्वाला-ताप प्राप्त किया जा सकता है। अत्यधिक मृदूकरण बिन्दु वाले काँच (यथा पाइरेक्स काँच) को गलाने के लिये आक्सिजन ज्वाला (आक्सिजन तथा प्रदीपक गैस) तथा सिलिका को गलाने के लिये आक्सि-हाइड्रोजन ज्वाला काम में

चित्र 6.7 बर्नर और टार्च ।

लाई जाती है (चित्र 6.7)। आक्सि-ऐसिटिलीन ज्वाला (ऐसिटिलीन हाइड्रोजन तथा कार्बन का यौगिक है, जिसका सूत्र C_2 H_2 है) तथा आक्सि-हाइड्रोजन ज्वाला का प्रयोग लोह तथा इस्पात को संधानित करने तथा कई इंच मोटी लोह और इस्पात की पट्टियों को काटने के लिये होता है। काटने की यह क्रिया आक्सिजन की अधिक मात्रा को प्रयुक्त करके सम्पन्न की जाती है जिससे कुछ लोह आक्सीकृत हो जाता है और वह लोह को काट देती है।

मनुष्य शरीर को तप्त रखने तथा जीवन के लिये आवश्यक रासायनिक तथा भौतिक अभिक्रियाओं के संचालन के लिये आवश्यक ऊर्जा हमारे भोजन में प्राप्य कार्बनिक पदार्थ के साथ आक्सिजन की अभिक्रिया से प्राप्त होती है। इस प्रक्रम के लिये आवश्यक आक्सिजन पहले फेफड़ों में प्रविष्ट होती है और रक्त के द्वारा ऊतकों तक ले जाई जाती है जहाँ इसका कुछ अंश विमुक्त हो जाता है। यदि फेफड़े दूषित गैसों से या निमोनिया जैसे रोग से क्षति-ग्रस्त होते हैं और यदि वायु की आक्सिजन उचित गति से रक्त में स्थानान्तरित नहीं हो पाती तो रोगी को आक्सिजन युक्त वायुमंडल (40-60% आक्सिजन) में जैसे कि

"आक्सिजन टोपी" या आक्सिजन मास्क (नकाब) में रखकर सहायता पहुँचाई जा सकती है। अत्यधिक ऊँचाई पर जहाँ वायु में आक्सिजन का दाब मानवीय आवश्यकताओं के लिये अपर्याप्त है, उड़ाके लोग विशुद्ध आक्सिजन में साँस लेते हैं और गैस-पूरित खानों तथा इमारतों में परिरक्षकों द्वारा आक्सिजन टैंकों तथा कवचों का प्रयोग होता है।

अभ्यास

6.1 प्रयोगशाला में हाइड्रोजन तैयार करने के लिये प्रयुक्त होने वाली किसी एक रासायनिक अभिक्रिया का सन्तुलित समीकरण लिखिये।

6.2 आक्सिजन तैयार करने के लिये प्रयुक्त अभिक्रिया का समीकरण लिखिये।

6.3 आक्सिजन निर्माण करने की सामान्य प्रयोगशाला की विधि में पोटैसियम क्लोरेट के साथ मैंगनीज़ डाइ आक्साइड क्यों मिलाया जाता है?

6.4 उत्प्रेरक क्या है?

6.5 (क) यह मानते हुये कि अभिक्रियाफल जल तथा कार्बन डाइ ऑक्साइड (CO_2) हैं, ऐसिटिलीन C_2H_2 तथा आक्सिजन की अभिक्रिया का समीकरण लिखिये।

(ख) ऐसिटिलीन तथा आक्सिजन की उस अभिक्रिया का समीकरण लिखिये जिसमें जल तथा कार्बन मोनोआक्साइड, CO, अभिक्रियाफल के रूप में बनते हैं।

(ग) किन दशाओं में अभिक्रियाफल के रूप में जल तथा कार्बन डाइ ऑक्साइड बनेंगे और किन दशाओं में जल तथा कार्बन मोनोऑक्साइड बनेंगे?

6–3 हाइड्रोजन तथा आक्सिजन के यौगिक

रासायनिक यौगिकों का नामकरण

दो तत्वों वाले यौगिकों को **द्विअंगी यौगिक** कहते हैं। उदाहरणार्थ, हाइड्रोजन तथा आक्सिजन का द्विअंगी यौगिक जल, H_2O, है तथा सोडियम और क्लोरीन का द्विअंगी यौगिक सोडियम क्लोराइड, NaCl है।

किसी द्विअंगी यौगिक का रासायनिक नाम रखने के लिये दोनों तत्वों में जो अधिक धात्विक होता है, प्रायः उसी एक तत्व का नाम पहले लिया जाता है और फिर दूसरे तत्व के नाम के अन्त्य को––आइड में परिवर्तित करके, दोनों को जोड़ दिया जाता है। 'आइड' अन्त्य द्विअंगी यौगिकों की विशिष्टता है।

उदाहरणार्थ सोडियम क्लोराइड सोडियम तथा क्लोरीन का यौगिक है। इनमें से सोडियम धातु है तथा क्लोरीन अधातु है। तदनुसार क्लोरीन शब्द को क्लोराइड में परिवर्तित करके इसके पूर्व सोडियम रखने से सोडियम क्लोराइड नाम प्राप्त होता है।

सूत्र में भी तत्वों के संकेतों को इसी क्रम से रखा जाता है। दोनों तत्वों में से अधिक धात्विक तत्व के संकेत को पहले लिखा जाता है, फिर कम धात्विक द्वितीय तत्व को। यथा सोडियम क्लोराइड के लिये NaCl।

अध्याय 5 में यह बताया जा चुका है कि आवर्त सारणी में अधोभाग में तथा बाईं ओर अधिक शक्तिशाली धात्विक तत्व हैं और शीर्ष तथा दाईं ओर अधिक शक्तिशाली अधात्विक तत्व। हाइड्रोजन को बोरन या फास्फोरस के तुल्य माना जाता है। जल का रासायनिक नाम हाइड्रोजन आक्साइड है। आक्सिजन के द्विअंगी यौगिक **ऑक्साइड** कहलाते हैं।

कभी-कभी किसी यौगिक के सूत्र में परमाणुओं की संख्या को उपसर्ग के द्वारा व्यक्त किया जाता है। उदाहरणार्थ, गन्धक के दो आक्साइड SO_2, SO_3 क्रमश: सल्फर डाइ ऑक्साइड तथा सल्फर ट्राइ ऑक्साइड कहलाते हैं। मोनो (एक–), डाइ–(द्वि), ट्राइ (त्रि–), टेट्रा (चतु:), पेण्टा–(पंच), हेक्सा–(षट्), हेप्टा– (सप्त) तथा ऑक्टा–(अष्ट) उपसर्ग क्रमश: एक, दो, तीन, चार, पाँच, छ:, सात तथा आठ परमाणुओं को बताने के लिये प्रयुक्त होते हैं। यथा, N_2O_3 अणु का नाम डाइ नाइट्रोजन ट्राइ ऑक्साइड है। डाइ तथा ट्राइ-उपसर्ग यह दर्शाते हैं कि एक अणु में नाइट्रोजन के दो परमाणु तथा आक्सिजन के तीन परमाणु होते हैं।

कई धातुयें दो आक्साइड बनाती हैं और कुछ दो से अधिक बनाती हैं। धातुओं के साथ यह प्रचलन है कि धातु के नाम में प्रत्यय लगाकर आक्साइडों में अन्तर प्रकट किया जाता है। जिन यौगिकों में कम आक्सिजन होता है (या दूसरे अधात्विक तत्व) उनमें "अस" प्रत्यय लगता है और जिन यौगिकों में आक्सिजन की मात्रा अधिक होती है (या दूसरे अधात्विक तत्व) उनके "इक" प्रत्यय लगता है। प्राय: इन प्रत्ययों को अंग्रेजी नाम के साथ प्रयुक्त न करके तत्वों के लैटिन नाम के साथ प्रयुक्त किया जाता है। उदाहरणार्थ, वंग (टिन) धातु (लैटिन नाम स्टैन्नम, संकेत Sn) दो आक्साइड बनाता है, SnO तथा SnO_2। इनके नाम क्रमश: स्टैन्नस आक्साइड तथा स्टैन्निक आक्साइड हैं।

आक्सिजन के यौगिक

उत्तम गैसों के अतिरिक्त समस्त तत्वों के आक्साइड तैयार किये जा चुके हैं। सोडियम आक्साइड, Na_2O, मैगनीशियम आक्साइड, MgO, ऐल्यूमिनियम आक्साइड, Al_2O_3, जिंक आक्साइड, ZnO, सल्फर डाइ आक्साइड, SO_2 आदि कतिपय उदाहरण हैं। अधिकांश प्राथमिक पदार्थ आक्सिजन के साथ इतनी तीव्रता से संयोग करते हैं कि वे या तो तत्क्षण जल उठते हैं जैसे कि फास्फोरस; या गरम करने पर प्रज्ज्वलित होते हैं जैसे गन्धक, हाइड्रोजन, सोडियम, मैगनीशियम, लोह इत्यादि। कुछ धातुयें गरम करने पर भी मन्द गति से आक्साइड बनाती हैं, जैसे ताम्र तथा पारद। कुछ में आक्सिजन से प्रत्यक्ष अभिक्रिया न कराकर अप्रत्यक्ष रीति से ही आक्साइड बनाये जाते हैं। आक्साइडों के गुणधर्म परवर्ती अनुभागों में दिये गये हैं।

हाइड्रोजन के यौगिक

हाइड्रोजन उत्तम गैसों को छोड़कर शेष समस्त उपधातुओं तथा अधातुओं के साथ द्विअंगी यौगिक बनाता है। यह कई धातुओं से भी संयोग करता है। धातुओं तथा उपधातुओं के साथ बने हुये हाइड्रोडन के यौगिक **हाइड्राइड** कहलाते हैं। उदाहरण के रूप में लिथियम हाइड्राइड, Li H, को ले सकते हैं। अधात्विक तत्वों के साथ हाइड्रोजन के अनेक यौगिकों के विशेष नाम होते हैं, उदाहरणार्थ, CH_4 मेथेन; NH_3 ऐमोनिया; H_2O जल; SiH_4 सिलेन; PH_3 फास्फीन तथा AsH_3 आर्सीन।

अभ्यास

6.6 निम्न द्विअंगी यौगिकों के लिये नाम निर्धारित कीजिये—

MgO, NaH, KCl, CaH_2, Al_2, O_3, SiO_2, CaS, Na_2O, Li_3N, AlF_3.

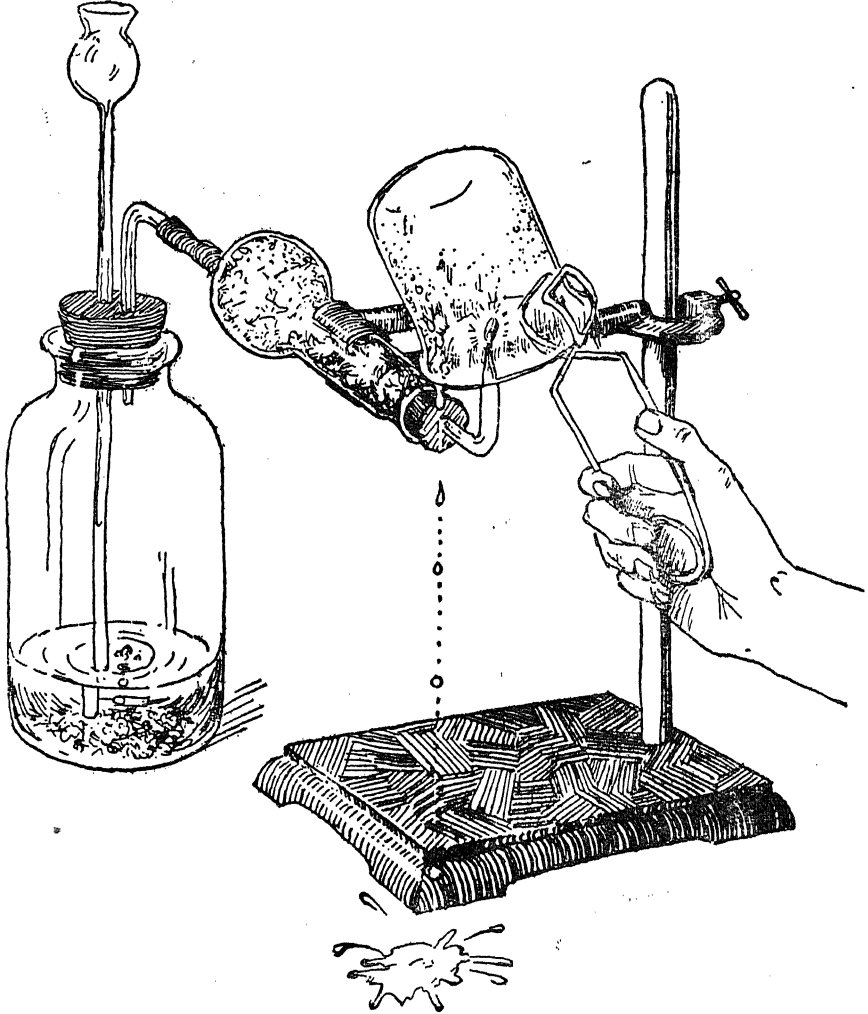
6.7 निम्न तत्वों के युग्मों से द्विअंगी यौगिक बनते हैं जिनमें दोनों तत्वों के परमाणुओं की संख्या बराबर है। इनके सूत्र लिखिये और नाम भी बताइये।

सीजियम तथा फ्लुओरीन; नाइट्रोजन तथा बोरन; आक्सिजन तथा बेरिलियम; कार्बन तथा सिलिकन; ऐल्यूमिनियम तथा फास्फोरस; क्लोरीन तथा फ्लुओरीन।

6.8 परमाणुओं की संख्या को द्योतित करने वाले उपसर्गों का प्रयोग करते हुये निम्न द्विअंगी यौगिकों के नाम लीजिये:--

$MgCl_2$, BC_3, SiO_2, PCl_5, SF_6, CO, CO_2, SO_2, SO_3, $SiCl_4$.

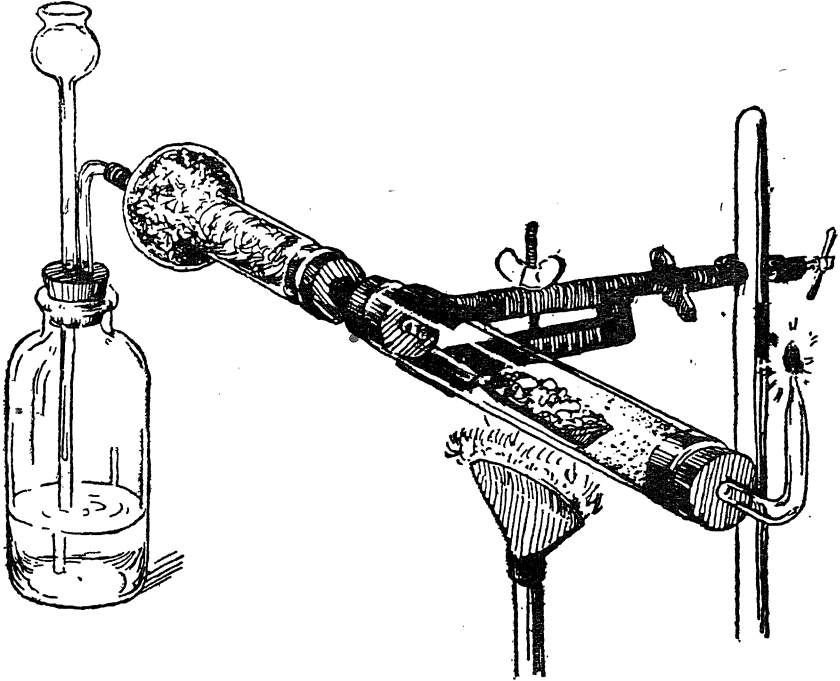
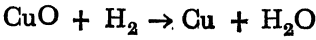
6-4 आक्सीकरण अथवा उपचयन तथा अपचयन

आक्सिजन के साथ हाइड्रोजन अत्यन्त तीव्रता से संयोग करता है। जब हाइड्रोजन की धारा को प्रज्ज्वलित किया जाता है तो वह आक्सिजन या वायु में अत्यन्त गरम, रंगहीन

चित्र 6.8 हाइड्रोजन के जलाने से जल का बनना।

ज्वाला के साथ जलती है (चित्र 6.8)। जब आक्सिजन और हाइड्रोजन के मिश्रण को प्रज्वलित किया जाता है तो जोर का विस्फोट होता है।

जब हाइड्रोजन गैस वायु या आक्सिजन में जलकर हाइड्रोजन आक्साइड (जल) बनाती है तो यह कहा जाता है कि हाइड्रोजन आक्सीकृत हो गई। यह प्रक्रम **आक्सीकरण** या **उपचयन** कहलाता है और आक्सिजन **आक्सीकारक** अथवा **उपचायक** कहलाती है।

हाइड्रोजन में आक्सिजन के साथ संयोग करने की प्रवृत्ति इतनी प्रबल होती हैं कि यह गैस अनेक धात्विक आक्साइडों में से आक्सिजन को विलग कर लेती है। अतः जब एक नली में गरम किये हुये तप्त ताम्र आक्साइड, CuO, के ऊपर से हाइड्रोजन की धारा प्रवाहित की जाती है तो ताम्र आक्साइड धात्विक ताम्र में परिवर्तित हो जाता है (चित्र 6.9)।

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$$

चित्र 6.9 हाइड्रोजन द्वारा धातु-आक्साइड का अपचयन।

यह अभिक्रिया हाइड्रोजन द्वारा ताम्र आक्साइड के **अपचयन** के रूप में वर्णित की जाती है। इस अभिक्रिया में हाइड्रोजन **अपचायक** कहलाती है और ताम्र आक्साइड धात्विक ताम्र में **अपचित** हो जाता है।

हाइड्रोजन तथा ताम्र आक्साइड की अभिक्रिया में ताम्र आक्साइड आक्सीकारक अथवा उपचायक है। इस प्रकार की प्रत्येक अभिक्रिया में, अपचायक आक्सीकृत अथवा उपचित होता है और आक्सीकारक (उपचायक) अपचित होता है।

उदाहरण

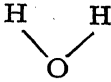
6.9 (क) ऐसिटिलीन तथा आक्सिजन से जल तथा कार्बन डाइ आक्साइड बनने की अभिक्रिया में अपचायक कौन सा है? (ख) आक्सीकारक (उपचायक) कौन है? (ग) कौन सा पदार्थ आक्सीकृत (उपचित) हुआ?

6.10 अपचायक के रूप में हाइड्रोजन को व्यवहृत करके फेरस आक्साइड, FeO, के लोह में अपचयन की अभिक्रिया का समीकरण लिखिये।

6–5 संयोजकता

जिस प्रकार से विभिन्न तत्वों के परमाणु संयोग करके यौगिकों के अणु एवं क्रिस्टल बनाते हैं यदि उसमें कोई क्रम न होता तो हजारों पदार्थों के पृथक् पृथक् सूत्रों को स्मरण रखने की आवश्यकता पड़ती। सौभाग्यवश पदार्थों के सूत्रों में पर्याप्त व्यवस्थित क्रम है। इस क्रम का मुख्य कारण यह है कि कुछ तत्वों में एक निश्चित संयोजन-क्षमता या **संयोजकता** (लैटिन शब्द वैलेंसिया=शक्ति या क्षमता) होती है जो यह निर्धारित करती है कि किसी तत्व का एक परमाणु दूसरे परमाणुओं की किस संख्या से संयोग करता है। दूसरे तत्व, जो आचरण में अत्यन्त जटिल होते हैं दो या अधिक संयोजन-क्षमताओं में से कोई एक क्षमता ही प्रदर्शित कर सकते हैं।

संयोजकता की सरल परिभाषा इस प्रकार से दी जा सकती है—

किसी तत्व के एक परमाणु द्वारा अन्य परमाणुओं के साथ निर्मित बन्धों की संख्या को उस तत्व की संयोजकता कहते हैं। उदाहरणार्थ, हम जल के अणु, H_2O को निम्न **संयोजकता बन्ध संरचना** प्रदान कर सकते हैं—

प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु आक्सिजन परमाणु से एक **संयोजकता-बन्ध** द्वारा जुड़ा हुआ है, जिसे परमाणुओं के संकेतों के मिलाने वाली एक रेखा द्वारा प्रदर्शित किया गया है। हाइड्रोजन एक संयोजकता बन्ध बनाता है अतः हाइड्रोजन की संयोजकता 1 है। आक्सिजन दो संयोजकता बन्ध निर्मित करता है अतः इसकी संयोजकता 2 है। हाइड्रोजन एवं आक्सिजन की यही सामान्य संयोजकतायें हैं।

हाइड्रोजन और क्लोरीन का द्विअंगी यौगिक हाइड्रोजन क्लोराइड, HCl है। यह मानने पर कि हाइड्रोजन एक बन्ध बनाता है, इस अणु की संयोकजता-बन्ध संरचना H—Cl है। तदनुसार इस यौगिक में क्लोरीन की भी संयोजकता 1 है।

सोडियम हाइड्राइड का सूत्र NaH है अतः हम सोडियम को भी एक संयोजकता प्रदान कर सकते हैं। यदि अन्य यौगिकों में भी सोडियम, क्लोरीन तथा आक्सिजन की संयोजकतायें क्रमशः 1,1 तथा 2 ही रहें तो हम पहले से यह बता सकते हैं कि सोडियम क्लोराइड का सूत्र Na—Cl, तथा सोडियम आक्साइड का सूत्र Na—O—Na होगा। और वास्तव में NaCl तथा Na_2O सूत्रों वाले यौगिक ज्ञात भी हैं।

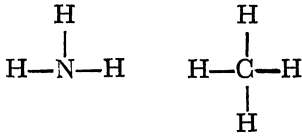
जिस तत्व की संयोजकता 1 होती है उसे **एक-संयोजक** कहते हैं।* तत्वों की दो से 8 तक

*अंग्रेजी में Univalent में Uni लैटिन उपसर्ग है। ग्रीक उपसर्ग Mono कम प्रयुक्त होता है क्योंकि Valence का उद्गम लैटिन से है।

की संयोजकताओं के लिए **द्वि–, त्रि–, चतु:, पंच, षष्ट, सप्त तथा अष्ट–संयोजक के शब्द विशेषण के रूप में प्रयुक्त होते हैं।**

कभी कभी किसी संयोजकता बन्ध सूत्र में दो परमाणुओं के मध्य दो या तीन रेखायें खिंची रहती हैं। दो परमाणुओं के मध्य की दो रेखायें द्विगुण बन्ध प्रदर्शित करती हैं जो प्रत्येक परमाणु की संयोजकताओं के संगत हैं। त्रिगुण-बन्ध को प्रदर्शित करने के लिये तीन रेखायें प्रयुक्त होती हैं।

ऐमोनिया का सूत्र, NH_3 है। यह दिखलाता है कि इस यौगिक में नाइट्रोजन त्रिसंयोजक है। मेथेन का सूत्र CH_4 यह प्रदर्शित करता है कि कार्बन चतु:संयोजक है। इन अणुओं के संयोजकता बन्ध सूत्र इस प्रकार हैं

```
   H              H
   |              |
H—N—H        H—C—H
                  |
                  H
```

कार्बन डाइ आक्साइड CO_2, का संयोजकता बन्ध सूत्र O=C=O है। कार्बन परमाणु अपनी चतु:संयोजकता का प्रदर्शन दो आक्सिजन परमाणुओं के साथ दो द्विगुण-बन्ध (कुल मिलाकर 4 बन्ध) बनाकर करता है और प्रत्येक आक्सिजन परमाणु एक द्विगुण बन्ध निर्मित करके अपनी द्वि-संयोजकता का प्रदर्शन करता है।

इसी प्रकार हाइड्रोजन सायनाइड अणु, HCN को H—C≡N संयोजकता-बन्ध सूत्र प्रदान किया गया है। यहाँ पर हाइड्रोजन एक-संयोजक है, कार्बन चतु: संयोजक (एक एकाकी बन्ध तथा एक त्रिगुण बन्ध) एवं नाइट्रोजन त्रिसंयोजक है।

कभी कभी परमाणु की ऐसी कल्पना की जा सकती है कि इसमें कई काँटे (हुक) लगे हुये हैं और इन काँटों की संख्या इसकी संयोजकता के तुल्य है। इस प्रकार एक परमाणु के काँटे से दूसरे परमाणु के काँटे के जुड़ने से अणु को रचित मान सकते हैं।

किसी तत्व की संयोजकता एवं आवर्त सारणी में उसी तत्व की स्थिति के मध्य घनिष्ट सम्बन्ध होता है। किसी तत्व की अधिकतम संयोजकता सारणी में उस तत्व की समूह संख्या द्वारा व्यक्त की जाती है। उदाहरणार्थ, उच्चतम संयोजकता द्वितीय लघु आवर्त के प्रथम समूह में स्थित सोडियम से लेकर सप्तम समूह में क्लोरीन तक क्रम से एक (सोडियम की) से सात (क्लोरीन की) तब बढ़ती जाती है। द्वितीय लघु आवर्त में तत्वों के आक्साइडों के सूत्र निम्न प्रकार पाये गये :

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
तत्व की संयोजकता	1	2	3	4	5	6	7

इस पुस्तक के अगले समस्त अध्यायों में तत्वों की संयोजकता एवं आवर्त सारणी में उनकी स्थिति के मध्य इस प्रकार के सम्बन्ध पर बल दिया जायेगा।

संयोजकता पर पृथक् से विस्तृत विवेचना अध्याय 10,11 तथा 12 में दी जावेगी।

उदाहरण

6.11 धातुओं के साथ संयोजन में क्लोरीन की संयोजकता 1 है। सोडियम, मैगनीसियम, ऐल्यूमिनियम तथा सिलिकन के क्लोराइडों के सूत्रों की प्रागुक्ति कीजिये।

6.12 टाइटैनियम का आक्साइड बनता है जिसका सूत्र TiO_2 है। इसमें टाइटैनियम की संयोजकता बताइये ? टाइटैनियम तथा क्लोरीन के द्विअंगी यौगिक का क्या सूत्र होगा ?

6.13 आवर्त सारणी के तृतीय समूह में बोरन की संयोजकता 3 है तो बोरन आक्साइड का क्या सूत्र होगा ?

6–6 आयन

अनुभाग 5.6 में आयनों के सम्बन्ध में सूक्ष्म विवेचना दी जा चुकी है। अब हम पुन: इसी विषय की चर्चा उनकी खोज के वर्णन से प्रारम्भ करेंगे।

200 वर्ष पूर्व वैज्ञानिक (तब इन्हें प्राकृत दार्शनिक कहा जाता था) विद्युत् की प्रकृति एवं उसके गुणधर्मों के सम्बन्ध में अनेक खोजें कर रहे थे। बेक्कारिया (Beccaria) नामक एक इटैलियन भौतिकशास्त्री ने यह खोज की कि जल विद्युत् का अधम चालक है। 1771 ई० में ब्रिटिश वैज्ञानिक हेमरी कैवेंडिश ने यह सूचना दी कि यदि जल में लवण-विलयित कर दिया जाय तो जल की विद्युत्-चालकता में पर्याप्त वृद्धि होती है। फिर अनेक वैज्ञानिकों ने लवण विलयनों द्वारा विद्युत्-चालकता (संवाहिता) और विद्युत द्वारा उत्पन्न रासायनिक अभिक्रियाओं के सम्बन्ध में शोधें कीं किन्तु लवण-विलयन द्वारा विद्युत् वहन की विधि एक सौ वर्ष तक ज्ञात न हो सकी।

सन् 1884 में स्वीडन के एक पच्चीस वर्षीय नवयुवक वैज्ञानिक स्वान्ते आरेनियस (1859–1927) ने लवण विलयनों की विद्युत्-चालकता के मापन एवं तत्सम्बन्धी अपनी व्याख्या को अपनी डाक्टरेट उपाधि के शोध प्रबन्ध के रूप में प्रकाशित किया। ये विचार असम्बद्ध से थे किन्तु बाद में उसने इन्हें और परिशुद्ध किया और 1887 ई० में आयनिक वियोजन पर एक विस्तृत निबन्ध प्रकाशित किया।

आरेनियस (Arrhenius) की परिकल्पना यह है कि लवण विलयन, यथा सोडियम क्लोराइड में विद्युत् आवेशित कण होते हैं जिन्हें 'आयन' कहा जाता है (अनुभाग 5.6)। पहले तो यह परिकल्पना ग्राह्य नहीं हुई किन्तु शीघ्र ही जब रसायनज्ञों ने यह ज्ञात किया कि इसके द्वारा रसायन के अनेक तथ्यों की व्याख्या सरलतापूर्वक की जा सकती है तो उन्होंने इसे स्वीकार किया और अब यह रासायनिक सिद्धान्त का मुख्य अंग है।

जब आरेनियस ने इस सिद्धान्त को प्रस्तावित किया तब इलेक्ट्रान की खोज नहीं हुई थी किन्तु हम यहाँ आयनों की इलेक्ट्रानीय संरचना के अनुसार ही इस सिद्धान्त की विवेचना करने जा रहे हैं।

सोडियम की परमाणु संख्या 11 है। सोडियम परमाणु के नाभिक में +11e आवेश हैं और जब नाभिक के चारों ओर 11 इलेक्ट्रान होते हैं तो यह परमाणु वैद्युतत: उदासीन होता है। यदि सोडियम परमाणु में से 1 इलेक्ट्रान विलग कर लिया जाय, जिससे नाभिक के चारों ओर 10 ही इलेक्ट्रान रह जायें तो परिणामी कण में +e धनात्मक आवेश होगा। यह कण, जो सोडियम नाभिक तथा 10 इलेक्ट्रानों से बना हुआ है, **सोडियम आयन** कहलाता है। इसी प्रकार क्लोरीन परमाणु जिसमें +17e आवेश वाले नाभिक के चारों ओर 17 इलेक्ट्रान होते हैं। एक अतिरिक्त अठारहवें इलेक्ट्रान के कारण ऋणात्मक आवेश –e वाले **क्लोराइड आयन** में परिवर्तित हो जाता है। सोडियम परमाणु से क्लोरीन परमाणु में एक इलेक्ट्रान के स्थानान्तरण से सोडियम आयन, Na^+ तथा क्लोराइड आयन, Cl^- उत्पन्न होते हैं।

आर्येनियस ने यह कल्पना की कि सोडियम क्लोराइड के जल विलयन में सोडियम आयन Na^+ तथा क्लोराइड आयन Cl^- दोनों वर्तमान हैं। जब इस प्रकार के विलयन में इलेक्ट्रोड प्रविष्ट किये जाते हैं तो सोडियम आयन कैथोड की ओर आकृष्ट होकर उसी दिशा में गति करते हैं जब कि क्लोरीन आयन ऐनोड की ओर आकृष्ट होते तथा उसी ओर गति करते हैं। विलयन में से होकर विपरीत दिशाओं में इन आयनों के गतिमान होने से विद्युत्-धारा चालन की प्रक्रिया स्पष्ट हो जाती है।

कैथोड की ओर आकृष्ट होने वाले धनात्मक आयनों को **धनायन** कहा जाता है। ऐनोड की ओर आकृष्ट होने वाले ऋणात्मक आयनों को **ऋणआयन** कहा जाता है।

अब यह ज्ञात हो चुका है कि सोडियम क्लोराइड का क्रिस्टल भी सोडियम Na^+ तथा क्लोराइड Cl^- आयनों से निर्मित है (जो चित्र 4.6 की भाँति व्यवस्थित होते हैं) न कि सोडियम तथा क्लोरीन के उदासीन परमाणुओं से।

6–7 अम्ल, समाधार तथा लवण

अम्लों तथा समाधारों की प्रकृति : कीमियागरों ने यह निरीक्षण किया था कि अनेक विभिन्न पदार्थ जल में विलयित होने पर विलयन बनाते हैं जिनमें कुछ सामान्य गुणधर्म होते हैं—यथा, आम्लिक स्वाद तथा धातुओं के साथ अभिक्रिया करके (यथा जिंक के साथ) हाइड्रोजन मुक्त करना। इन पदार्थों को **अम्लों** की श्रेणी में रखा गया। किन्तु अब यह ज्ञात है कि विलयनों के अम्लीय गुणधर्म विशुद्ध जल की अपेक्षा अधिक सान्द्रता के हाइड्रोजन आयन, H^+ की उपस्थिति के कारण होता है।

अम्ल शब्द का प्रचलन परिवर्तनशील है। बहुत से कार्यों के लिये यह कहना सुविधाजनक है कि अम्ल वह हाइड्रोजन युक्त पदार्थ है जो जल में विलयित होने पर **वियोजित** होता है और हाइड्रोजन आयन उत्पन्न करता है।

अम्लों के उदाहरण हैं :

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, HCl, (हाइड्रोजन क्लोराइड)

हाइड्रोब्रोमिक अम्ल, HBr (हाइड्रोजन ब्रोमाइड)

हाइड्रोसल्फ्यूरिक अम्ल, H_2S (हाइड्रोजन सल्फाइड)

सल्फ्यूरिक अम्ल (गंधकाम्ल) H_2SO_4

सल्फ्यूरस अम्ल, H_2SO_3

फास्फोरिक अम्ल, H_3PO_4

नाइट्रिक अम्ल, HNO_3

परक्लोरिक अम्ल, $HClO_4$

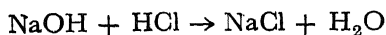
क्लोरिक अम्ल, $HClO_3$

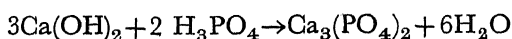
कार्बोनिक अम्ल, H_2CO_3

समाधार वह पदार्थ है जिसमें हाइड्रोक्साइड आयन, OH^- या हाइड्रोक्साइड समूह, OH होता है और जो जलीय विलयन में हाइड्रोक्साइड आयन OH^- के रूप में वियोजित हो सकता है। समाधारीय विलयनों में एक विशिष्ट खारा स्वाद होता है।

धातुओं के हाइड्रोक्साइड, हाइड्रोक्साइड समूह युक्त धातुओं के यौगिक होते हैं - धातुओं के हाइड्रोक्साइड समाधार होते हैं। LiOH, NaOH, KOH, RbOH तथा CsOH ये हाइड्रोक्साइड **क्षार** कहलातेहैं और $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ तथा $Ba(OH)_2$ **क्षारीय मृदा** कहलाते हैं। समाधारीय विलयन को क्षारीय विलयन भी कहते हैं।

अम्ल तथा समाधार की परस्पर अभिक्रिया से जो यौगिक बनते हैं उन्हें लवण कहते हैं। इस प्रकार सोडियम हाइड्रोक्साइड तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया से सोडियम क्लोराइड, NaCl लवण तथा जल बनता है :

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

इसी प्रकार कैल्सियम हाइड्रोक्साइड तथा फास्फोरिक अम्ल की अभिक्रिया से जल तथा कैल्सियम फास्फेट, $Ca_3(PO_4)_2$ बनता है :—

$$3Ca(OH)_2 + 2\ H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O$$

हाइड्रोजन आयन (हाइड्रोनियम आयन) तथा हाइड्रोक्साइड आयन

हाइड्रोजन आयन, H^+ की संरचना अत्यन्त सरल होती है।

इसमें प्रोटान ही होता है। इसमें हाइड्रोजन परमाणु में उपलब्ध प्रोटान से संलग्न इलेक्ट्रान नहीं पाया जाता। हाइड्रोजन आयन में एक इकाई धन विद्युत आवेश होता है। जलीय विलयनों में **एकमात्र** प्रोटान H^+ पर्याप्त सान्द्रता में विद्यमान नहीं रहता किन्तु इसके विपरीत यह जल अणु से संलग्न होकर **हाइड्रोनियम आयन**, H_3O^+ बनाता है।

रासायनिक समीकरणों में H^+ के स्थान पर H_3O^+ के प्रयोग से जटिलता बढ़ सकती है अतः सुविधा के हेतु जलीय विलयनों में अम्लों की अभिक्रिया के समीकरणों में H^+ संकेत ही लिखा जाता है। किन्तु यह ध्यान रखना चाहिये कि यह संक्षेप विधि है और जो परमाणविक प्रजाति पाई जाती है वह हाइड्रोनियम आयन, H_3O^+ ही होती है।

हाइड्रोक्साइड आयन समाधारीय विलयनों में वर्तमान रहता है और इसमें ऋणात्मक आवेश होता है। इसका सूत्र OH^- है।

सूचक

अम्लों तथा समाधारों में अनेक कार्बनिक पदार्थों के रंगों को परिवर्तित करने का गुणधर्म पाया जाता है। अतः यदि एक प्याला चाय में नींबू का रस डाल दिया जाय तो चाय का रंग हल्का पड़ जाता है—चाय में वर्तमान गहरा भूरा पदार्थ हल्के पीले पदार्थ में परिणत हो जाता है। यह प्रदर्शित करने के लिये कि यह परिवर्तन प्रतिवर्ती होता है चाय में किसी क्षारीय पदार्थ, यथा सामान्य खाने का सोडा (सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट, $NaHCO_3$) के डालने से पहले का सा गहरा रंग विकसित हो आता है। जिस पदार्थ में अम्ल या समाधार डालने से रंग परिवर्तित करने का ऐसा गुण विद्यमान हो वह **सूचक** कहलाता है। **लिटमस** एक अत्यन्त सामान्य सूचक है जो अनिश्चित प्रकार की काइयों से प्राप्त एक रंजक है। अम्लीय विलयन में लिटमस लाल रंग धारण कर लेता है और समाधारीय विलयन में नीला रंग। किसी विलयन की अम्लता या समाधारीयता ज्ञात करने की उपयोगी विधि लिटमस में डुबोये हुये पत्र का प्रयोग है जिसे लिटमस-पत्र या लिटमस-कागज (लिटमस पेपर) कहते हैं। जिस विलयन में लिटमस-पत्र का रंग लाल तथा नीले के बीच में रहता है उसे **उदासीन विलयन** कहते हैं। ऐसे विलयन में हाइड्रोजन आयन तथा हाइड्रोक्साइड आयन की सान्द्रता समान (अत्यल्प) होती है।

अम्लों, समाधारों एवं लवणों का नामतन्त्र

जिन अम्लों में 1, 2 तथा 3 प्रतिस्थापनीय हाइड्रोजन परमाणु होते हैं उन्हें क्रमशः एक-प्रोटीय, द्वि-प्रोटीय तथा त्रि-प्रोटीय अम्ल कहते हैं और जिन समाधारों में 1, 2 तथा 3 प्रतिस्थापनीय हाइड्रोक्साइड समूह होते हैं उन्हें **एक हाइड्रोक्सीय, द्वि हाइडोक्सीय** तथा **त्रि हाइड्रोक्सीय** समाधार कहते हैं। उदाहरणार्थ, HCl एक-प्रोटीय अम्ल, H_2SO_4 द्वि-प्रोटीय अम्ल तथा H_3PO_4 त्रिप्रोटीय अम्ल हैं। NaOH एक हाइड्रोक्सीय समाधार तथा $Ca(OH)_2$ द्विहाइड्रोक्सीय समाधार हैं।

ऐसे लवण (यथा Na_2SO_4) जो समाधार द्वारा अम्ल के पूर्ण उदासीनीकरण से बनते हैं **नार्मल लवण** कहलाते हैं और जिनमें अधिक अम्ल होता है वे **अम्लीय लवण** कहलाते हैं।

लवणों के नामकरण की विधियों को निम्न उदाहरणों द्वारा स्पष्ट किया जा रहा है—प्राचीन नाम, जो अब अमान्य हो चुके हैं, कोष्ठकों में दिये जा रहे हैं।

Na_2SO_4	सोडियम सल्फेट, नार्मल सोडियम सल्फेट।
$NaHSO_4$	सोडियम हाइड्रोजन सल्फेट, सोडियम अम्लीय सल्फेट, (सोडियम बाइसल्फेट)।
$Na_3(PO_4)_2$	नार्मल सोडियम फास्फेट, त्रि-सोडियम फास्फेट।
Na_2HPO_4	द्वि-सोडियम एक-हाइड्रोजन फास्फेट, सोडियम एक-हाइड्रोजन फास्फेट।
NaH_2PO_4	सोडियम द्वि-हाइड्रोजन फास्फेट।

इस अनुभाग के प्रारम्भ में अम्लों की सूची में तीन प्रकार के नाम दिये गये हैं। प्रथम प्रकार के नामों में, जिसका उदाहरण हाइड्रोक्लोरिक अम्ल है, अम्ल के अभिलक्षणिक तत्व के साथ हाइड्रो– उपसर्ग तथा–इक प्रत्यय लगा मिलता है। इस प्रकार के नाम वाले अम्लों के अणुओं में आक्सिजन नहीं होता। इनके लवणों का नामकरण करते समय हाइड्रो– उपसर्ग का लोप कर दिया जाता है और–इक प्रत्यय के स्थान पर–आइड प्रत्यय लगा दिया जाता है। इस प्रकार से हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का सोडियम लवण सोडियम क्लोराइड है।

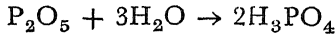
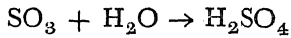
कुछ अन्य अम्लों के नामों में यहीं प्रत्यय–इक होता है किन्तु कोई उपसर्ग नहीं रहता। यथा, सल्फ्यूरिक अम्ल (गंधकाम्ल)। इन अम्लों के अणुओं में आक्सिजन परमाणु होते हैं। इनके लवणों का नामकरण केवल प्रत्यय को– **एट** में परिवर्तित करके किया जाता है। फलतः सल्फ्यूरिक अम्ल का नार्मल सोडियम लवण सोडियम सल्फेट है।

दूसरे प्रकार के अम्लों के नामों में–अस प्रत्यय लगा होता है। सल्फ्यूरस अम्ल इसका प्रतिनिधि उदाहरण है। इन अम्लों में–इक अम्लों की तुलना में सामान्यतया न्यूनतर आक्सि-जन परमाणु होते हैं। इनके लवणों का नामकरण–अस प्रत्यय को–आइट में परिवर्तित करके किया जाता है। फलतः सल्फ्यूरस अम्ल के नार्मल सोडियम लवण को सोडियम सल्फाइट कहते हैं।

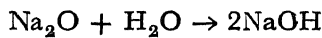
कतिपय अम्लों के नाम इस वर्गीकरण में ठीक से नहीं बैठते किन्तु वे अधिक महत्वपूर्ण नहीं हैं।

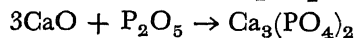
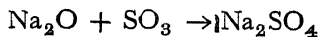
अम्लीय आक्साइड तथा समाधारीय आक्साइड

जिस आक्साइड में हाइड्रोजन नहीं होता, किन्तु जो जल के साथ अम्ल बनाता है वह **अम्लीय आक्साइड** या **अम्ल एनहाइड्राइड** कहलाता है। यथा, गंधक ट्राइ आक्साइड, SO_3, अथवा द्वि–फास्फोरस पेंटाऑक्साइड, P_2O_5। इन आक्साइडों से संगत अम्लों के निर्माण की अभिक्रियाओं के समीकरण निम्नांकित हैं :—

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$

अधिकांश अधात्विक तत्वों के आक्साइड अम्लीय होते हैं।

जो आक्साइड जल के साथ समाधार बनाता है। वह **समाधारीय आक्साइड** कहलाता है। धातुओं के आक्साइड समाधारीय आक्साइड हैं (यद्यपि इनमें से कुछ पर जल का लेशमात्र ही प्रभाव पड़ता है)। इस प्रकार से सोडियम आक्साइड, जल के साथ अभिक्रिया करके सोडियम हाइड्रोक्साइड समाधार बनाता है :

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$

अम्लीय आक्साइड तथा समाधारीय आक्साइड एक दूसरे से प्रत्यक्षतः संयोग करके लवण बनाते हैं :

$$Na_2O + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4$$
$$3CaO + P_2O_5 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$$

अभ्यास

6.14 सोडियम हाइड्रोक्साइड तथा परक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया से सोडियम परक्लोरेट बनने का समीकरण लिखिये।

6.15 पोटैसियम हाइड्रोक्साइड तथा फास्फोरिक अम्ल की तीन अभिक्रियाओं से फास्फोरिक अम्ल के तीनों पोटैसियम लवणों के बनाने के समीकरण लिखिये जिनसे 1,2 तथा 3 हाइड्रोजन परमाणुओं का प्रतिस्थापन पोटैसियम परमाणुओं द्वारा प्रदर्शित होता है। तीनों लवणों के नाम लिखिये।

6.16 नार्मल कैल्सियम सल्फाइड का क्या सूत्र है?

6.17 नाइट्रस अम्ल का सूत्र HNO_2 है। इसके सोडियम लवण बनने की अभिक्रिया का समीकरण लिखिये। इस लवण का नाम क्या है?

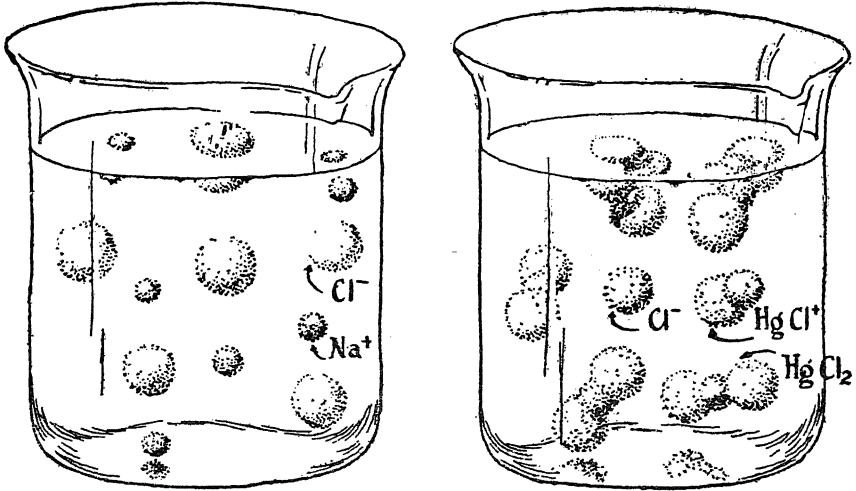
6.18 द्विक्लोरीन हेप्टा आक्साइड Cl_2O_7, परक्लोरिक अम्ल का एनहाइड्राइड है। जल के साथ हेप्टा आक्साइड की अभिक्रिया से अम्ल बनने का समीकरण लिखिये।

6.19 कार्बोनिक अम्ल, H_2CO_3, के एनहाइड्राइड का नाम बताइये?

6–8 अम्लों, समाधारों तथा लवणों का आयनन

अधिकांश लवण सोडियम क्लोराइड की तरह जल में विलयित होने पर ऐसे विलयन बनाते हैं जिनकी विद्युत् चालकता अधिक होती है। इतनी अधिक कि जलीय विलयन में लवण **पूर्णतया आयनित** हो जाते हैं। उदाहरणार्थ, जल में सोडियम सल्फेट, Na_2SO_4 के

विलयित होने पर एक ऐसा विलयन प्राप्त होता है जिसमें सोडियम आयन, Na^+, तथा सल्फेट आयन, SO^{--}_4 होते हैं। सल्फेट जैसे आयन, जिसमें विद्युत् आवेश युक्त दो या अधिक परमाणुओं का समूह होता है, **संकर आयन** कहलाते हैं।

कतिपय अम्ल तथा समाधार जलीय विलयन में पूर्णरूप से आयनित होते हैं। उदाहरणार्थ, जल में हाइड्रोजन क्लोराइड HCl के विलयन, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में मुख्यत: हाइड्रोजन आयन, H^+ तथा क्लोराइड आयन, Cl^- होते हैं। इसमें योजित हाइड्रोजन क्लोराइड अणुओं, HCl की संख्या बहुत कम होती हैं। इसी प्रकार सोडियम हाइड्रोक्साइड, NaOH, के विलयन में सोडियम आयन, Na^+ तथा हाइड्रोजन आयन, H^+ होते हैं। किन्तु कुछ अम्ल तथा समाधार विलयन में अंशत: ही आयनित होते हैं। उदाहरणार्थ, ऐसीटिक अम्ल के जल में विलयित होने पर जो विलयन प्राप्त होता है उसमें हाइड्रोजन आयन, H^+ तथा ऐसीटेट आयन, $C_2H_3O_2^-$ की मात्रायें कम होती हैं और योजित ऐसीटिक अम्लअणुओं, $HC_2H_3O_2$, की मात्रा अधिक। वे अम्ल एवं समाधार जो जलीय विलयन में पूर्णतया आयनित हो जाते हैं क्रमश: **प्रबल (सांद्र) अम्ल** तथा **प्रबल (सांद्र) समाधार** कहलाते हैं। वे जो अंशत: आयनित होते हैं क्रमश: **क्षीण (तनु) अम्ल** तथा **क्षीण (तनु) समाधार** कहलाते हैं।

चित्र 6.10 पूर्णत वियोजित लवण (बाईं ओर) तथा अंशतः वियोजित लवण के विलयन।

जलीय विलयन में अंशत: आयनित होने वाले लवणों का एक उदाहरण मरक्यूरिक क्लोराइड, $HgCl_2$ है। मरक्यूरिक क्लोराइड के विलयन में $HgCl_2$, $HgCl^+$, Hg^{++} तथा Cl^- आणविक प्रजातियाँ* रहती हैं और वे भी पर्याप्त सान्द्रता में। यह पदार्थ अपवाद स्वरूप है अन्यथा अधिकांश लवण पूर्णतया आयनीकृत होते हैं।

जो अम्ल, समाधार तथा लवण पूर्णतया आयनित होते हैं, **प्रबल (सांद्र) विद्युत् अपघट्य** कहलाते हैं और जो केवल अंशत: आयनित होते हैं वे क्षीण (तनु) **विद्युत् अपघट्य** कहलाते हैं। चित्र 6.10 में सान्द्र विद्युत् अपघट्य एवं तनु विद्युत् अपघट्य विलयन के अन्तर को प्रदर्शित किया गया है।

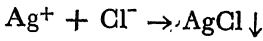
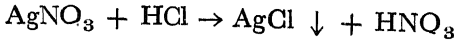
*"परमाणु प्रजाति" इस पद का व्यवहार आयनों तथा उदासीन अणुओं दोनों ही के लिए होता है।

आयनिक अभिक्रियाओं के लिये समीकरण लेखन

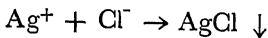
विलयन के रूप में सान्द्र विद्युत् अपघट्यों के मध्य रासायनिक अभिक्रिया को प्रदर्शित करने के लिये अभिकारकों एवं अभिक्रियाफलों के रूप में आयनों को ही अंकित किया जाता है।* यथा, सिलवर नाइट्रेट विलयन में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाने से सिलवर क्लोराइड के अवक्षेपण को निम्न प्रकार से लिखा जाता है :—

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$$

न कि

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl \downarrow + HNO_3$$

सिलवर नाइट्रेट, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा नाइट्रिक अम्ल ये सभी सान्द्र विद्युत् अपघट्य हैं और इनके विलयनों में प्रायः पूर्णतया वियोजित आयन होते हैं। तदानुसार ऊपर लिखा गया आयनिक समीकरण बीकर में होने वाली वास्तविक अभिक्रिया को प्रदर्शित करता है जिसमें सिलवर आयन तथा क्लोराइड आयन का संयोग मात्र होता है और सिलवर क्लोराइड अभिक्रियाफल के रूप में बनता है। यह सच है कि विलयन में सिलवर आयन के साथ नाइट्रेट आयन और हाइड्रोजन आयन के साथ क्लोराइड आयन भी वर्तमान थे किन्तु अभिक्रिया होने के पश्चात् भी ये आयन अपने पूर्वरूप में ही रहते हैं अतः इन्हें समीकरण में प्रदर्शित करने का कोई कारण नहीं दिखाई देता।

साथ ही, यही समीकरण

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$$

सोडियम क्लोराइड विलयन (जिसमें Na^+ तथा Cl^- हैं) द्वारा सिलवर परक्लोरेट विलयन (जिसमें Ag^+ तथा ClO_4^- हैं) के अवक्षेपण में भी व्यवहृत होता है।

इसके लिये सबसे अच्छा नियम यह होगा कि जहाँ तक सम्भव हो सके वास्तविक अभिक्रिया के अनुरूप समीकरण को लिख लिया जाय, जिसमें वास्तविक रीति से अभिक्रिया करने वाले एवं उत्पन्न अणुओं या आयनों का प्रदर्शन हो।

इस नियम के अनुसार तनु विद्युत् अपघट्यों में होने वाली अभिक्रियाओं के लिये या तो आयनों या अणुओं को प्रदर्शित किया जा सकता है। यदि कोई पदार्थ बिल्कुल आयनित नहीं होता तो समीकरण में इसके अणुओं के सूत्र का ही प्रयोग करना चाहिये।

अभ्यास

6.20 (क) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, HCl, एक सान्द्र अम्ल है। इस अम्ल के तनु जलीय विलयन में कौन सी आणविक प्रजातियाँ वर्तमान होंगी ?

(ख) सोडियम हाइड्रोक्साइड, NaOH, एक सान्द्र समाधार है। इसके विलयन में कौन सी आणविक प्रजातियाँ वर्तमान होंगी ?

(ग) जब ये दोनों विलयन मिलाये जाते हैं तब जो अभिक्रिया होती है उसका समीकरण लिखिये ?

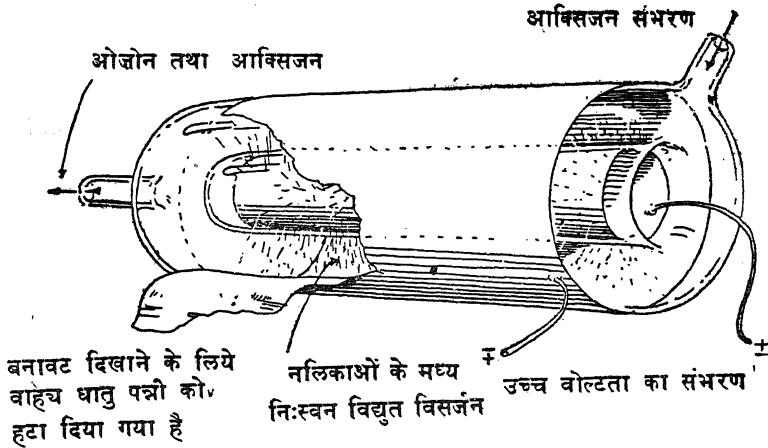
*कभी कभी समीकरणों में अणु-सूत्र लाभदायक होता है। ऐसी स्थिति में यह ज्ञात हो जाता है कि प्रयोग में कौन से अभिकर्मक प्रयुक्त होने हैं।

6.21 जब सिलवर नाइट्रेट विलयन को, जिसमें Ag^+ तथा NO_3^- आयन हैं, सोडियम क्लोराइड विलयन में डाला जाता है तो अविलेय पदार्थ सिलवर क्लोराइड, AgCl का अवक्षेप बनता है।

(क) इस अभिक्रिया का समीकरण लिखिये। (ख) विलयन में कौन सी आणविक प्रजातियाँ बच रहती हैं ?

6-9 ओज़ोन : अपररूपता की घटना

ओज़ोन एक नीली गैस है जिसमें विशिष्ट गंध होती है (इसका नाम ग्रीक शब्द ओजाइन=महकना, से निकला है) और जो साधारण आक्सिजन की अपेक्षा प्रबल आक्सीकारक है। जब आक्सिजन में विद्युत् धारा प्रवाहित की जाती है तो इसका निर्माण होता है (चित्र 6.11)।

121

6.11 शान्त विद्युत विसर्जन को प्रयुक्त करते हुये आक्सिजन के ओज़ोन में परिणत करने वाला ओज़ोनाइज़र नामक यन्त्र।

यद्यपि साधारण आक्सिजन से ओज़ोन के गुणधर्म पृथक् होते हैं फिर भी ओज़ोन एक यौगिक न होकर भिन्न रूप में प्राथमिक आक्सिजन है जिसमें एक अणु में साधारण आक्सिजन के दो परमाणुओं के बजाय तीन परमाणु (O_3) होते हैं (चित्र 6.12)।

किसी प्राथमिक पदार्थ का दो या अधिक रूपों में विद्यमान होना **अपररूपता** कहलाता है (ग्रीक शब्द एलोट्रापिया= प्रकार, भेद जो दो ग्रीक शब्दों एलास= अन्य तथा ट्रापास= दिशा से बना है)। साधारण आक्सिजन तथा ओज़ोन ये आक्सिजन के **अपररूप** हैं। तमाम तत्वों के द्वारा अपररूपता प्रदर्शित होती है। यह दो या अधिक प्रकार के अणुओं (जिनमें परमाणुओं की संख्या भिन्न होती है) की उपस्थिति के कारण अथवा दो या अधिक विभिन्न क्रिस्टलीय रूपों की उपस्थिति अर्थात् किसी क्रिस्टलीय सरणि में परमाणुओं या अणुओं की पथक् व्यवस्था के कारण होती है।

चित्र 6.12 आक्सिजन तथा ओज़ोन के अणु। इस चित्र में लगभग 60,000,000 रेखीय आवर्धन प्रयुक्त हुआ है।

ओज़ोन में आक्सिजन की अपेक्षा अधिक ऊर्जा होती है। जब 48 ग्राम ओज़ोन अपघटित होकर आक्सिजन बनाता है तो 32400 कैलारी ऊष्मा प्रकट होती है। अतः जब ओज़ोन बनी होगी तो विद्युत् आवेश द्वारा ओज़ोन अणु को इतनी ऊर्जा अवश्य प्रदान की गई होगी। अधिक ऊर्जा मात्रा होने के कारण ही ओज़ोन आक्सिजन की अपेक्षा अधिक क्रियाशील है। यह पारे तथा रजत को आक्साइड में परिवर्तित कर देता है और सरलता के साथ पोटैसियम आयोडाइड में से आयोडीन मुक्त करता है। कमरे के ताप पर आक्सिजन द्वारा ये अभिक्रियायें नहीं हो पातीं।

ओज़ोन के उपयोग

कुछ अन्य आक्सीकारकों की भाँति (यथा क्लोरीन) ओज़ोन में भी कई रंगीन कार्बनिक पदार्थों को रंगविहीन अभिक्रियाफलों में परिवर्तित करने का गुण विद्यमान है। फलतः यह तैलों, मोमों, मंड तथा आटे के विरंजक के रूप में प्रयुक्त होता है। जीवाणुओं को नष्ट करके पीने के जल के जीवाणुनाशन के लिये क्लोरीन के स्थान में इसका प्रयोग होता है।

प्रस्तुत अध्याय में व्यवहृत विचार तथा शब्द

हाइड्रोजन, इसके भौतिक गुणधर्म, निर्माण तथा उपयोग।

आक्सिजन, इसकी प्राप्ति, भौतिक गुणधर्म, निर्माण तथा उपयोग।

आक्सिजन के स्रोत के रूप में पोटैसियम क्लोरेट, उत्प्रेरक के रूप में मैंगनीज डाइ ऑक्साइड।

रासायनिक यौगिकों के नामकरण। आक्साइड। हाइड्राइड, आक्सीकरण अथवा उपचयन तथा अपचयन। आक्सीकारक अथवा उपचायक एवं अपचायक।

संयोजकता, संयोजकता बन्ध, द्विगुण बन्ध, त्रिगुण बन्ध।

आयन, आर्येनियस का आयनन सिद्धान्त, धनायन, ऋणआयन, परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रानों का स्थानान्तरण।

अम्ल, समाधार, लवण। हाइड्रोजन आयन (हाइड्रोनियम आयन)। हाइड्रोक्साइड आयन, धातुओं के हाइड्रोक्साइड, क्षार, क्षारीय मृदा, सूचक, लिटमस-पत्र, अम्लों, समाधारों तथा लवणों का नाम तन्त्र, अम्लीय आक्साइड, क्षारीय आक्साइड।

आयनिक अभिक्रियाओं के समीकरणों का लेखन।

ओज़ोन, अपररूपता।

अभ्यास

6.22 अपररूप क्या है ? आप ओज़ोन तथा आक्सिजन के गुणधर्म एवं उनकी संरचना में कौन कौन से अन्तर बता सकते हैं ?

6.23 क्या आपको आक्सिजन के अतिरिक्त अन्य तत्व भी ज्ञात हैं जिनके अपररूप पाये जाते हैं ?

6.24 सबसे हल्की गैस कौन सी है ? सबसे हल्का द्रव कौन सा है ? सबसे हल्का क्रिस्टलीय (रवेदार) पदार्थ कौन सा है ?

6.25 जिंक तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया से हाइड्रोजन तैयार करने के समीकरण को लिखिये। (इस निर्माण में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल उतना अच्छा सिद्ध नहीं होता जितना कि सल्फ्यूरिक अम्ल क्योंकि जो हाइड्रोजन उत्पन्न होगी वह कुछ हाइड्रोजन क्लोराइड के रूप में होने के कारण अशुद्ध होगी)।

6.26 सोडियम हाइड्रोक्साइड द्वारा ऐसीटिक अम्ल, $HC_2H_3O_2$ के उदासीनीकरण का समीकरण लिखिये। कैलिसयम हाइड्रोक्साइड द्वारा इस अम्ल के उदासीनीकरण का समीकरण लिखिये।

6.27 आक्सिजन में फास्फोरस के दहन से द्वि-फास्फोरस पेंटाऑक्साइड, P_2O_5 निर्मित होने का समीकरण लिखिये।

6.28 सोडियम हाइड्रोक्साइड तथा फास्फोरिक अम्ल से सामान्य (नार्मल) सोडियम फास्फेट, द्वि-सोडियम एक-हाइड्रोजन फास्फेट तथा सोडियम द्वि-हाइड्रोजन फास्फेट के निर्माण को प्रदर्शित करने वाले समीकरणों को लिखिए।

6.29 उपर्युक्त प्रश्न में तीनों अभिक्रियाओं में एक ही मात्रा में फास्फोरिक अम्ल के लिये सोडियम हाइड्रोक्साइड की आपेक्षिक मात्रायें क्या होंगी ?

6.30 नाइट्रिक अम्ल, सल्फ्यूरिक अम्ल तथा फास्फोरिक अम्ल के अम्ल एनहाइड्राइड क्या होंगे ? जल के साथ नाइट्रिक अम्ल के एनहाइड्राइड की अभिक्रिया से अम्ल बनने का समीकरण लिखिये।

6.31 जब वायु में गंधक जलता है तो सल्फर डाइऑक्साइड गैस, SO_2 बनती है। यह गैस जिस अम्ल का ऐनहाइड्राइड है उसका सूत्र क्या होगा ?

6.32 ओज़ोन के कौन से उपयोग उसकी आक्सीकारक अथवा उपचायक शक्ति पर निर्भर करते हैं ?

6.33 निम्न यौगिकों को रासायनिक नाम प्रदान कीजिये :
CaH_2, $Ca(OH)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, Li_3N, HI, $KHSO_4$

इनमें से कौन से द्विअंगी यौगिक हैं ?

6.34 लोह तथा भाप से हाइड्रोजन का उत्पादन व्यापारिक रूप से सम्भव क्यों कर है ? इस अभिक्रिया का समीकरण लिखिये ।

6.35 किस गुणधर्म के कारण हाइड्रोजन हीलियम की अपेक्षा गुब्बारों तथा वायुपोतों के भरने के लिये कम उपयुक्त है।

6.36 सिट्रिक अम्ल, $H_3C_6H_5O_7$ (संतरों में प्राप्य अम्ल) तथा पोटैसियम हाइ-ड्रोक्साइड की अभिक्रिया द्वारा जल तथा पोटैसियम सिट्रेट, $K_3C_6H_5O_7$, बनने का समीकरण लिखिये । सिट्रिक अम्ल एक-प्रोटीय अम्ल है या द्वि-प्रोटीय अम्ल अवथा त्रि-प्रोटीय ?

6.37 हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, सल्फ्यूरिक अम्ल तथा नाइट्रिक अम्ल द्वारा ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड के उदासीनीकरण के समीकरण लिखिये ।

७

कार्बन तथा कार्बन यौगिक

आवर्त सारणी के चतुर्थ समूह का प्रथम तन्व कार्बन है। इस समूह के अन्य तत्व **सिलिकन**, जर्मेनियम, वंग (टिन) तथा सीस (अध्याय 26) हैं। कार्बन अनेक यौगिकों का निर्माण करता है और इसका रसायन हम सबों के लिये रोचक है क्योंकि वे अनेक पदार्थ, जिनसे मानव शरीर निर्मित है, कार्बन के ही यौगिक हैं। साथ ही पिछले अध्यायों में जिन सिद्धान्तों की चर्चा हो चुकी हैं तथा जिनकी चर्चा अगले अध्यायों में होनी है वे कार्बन के यौगिकों द्वारा भली-भाँति स्पष्ट हो जाते हैं। इन्हीं कारणों से कार्बन के रसायन पर यहाँ विचार किया जा रहा है।

कार्बनिक रसायन तथा जीवरसायन

कार्बनिक रसायन के नाम से पहले उन पदार्थों के रसायन का बोध होता था जो जीवित प्राणियों (पौदों तथा पशुओं) में विद्यमान रहते थे किन्तु अब इस नाम से **कार्बन यौगिकों के रसायन का** ही बोध होता है। कार्बन के अतिरिक्त अन्य तत्वों के रसायन को **अकार्बनिक रसायन** कहते हैं।

जीव रसायन कार्बनिक रसायन का एक अंग माना जा सकता है। यह उन रासायनिक अभिक्रियाओं से सम्बन्ध रखता है जो जीवित प्राणियों में घटित होती हैं। उदाहरणार्थ, नायलॉन नामक कृत्रिम रेशे का उत्पादन कार्बनिक रसायन के अन्तर्गत होता है, जीव रसायन के अन्तर्गत नहीं। इसी प्रकार बिटामिन बी$_1$ की संरचना, संश्लेषण की विधियाँ तथा उसके सामान्य रासायनिक गुणधर्म कार्बनिक रसायन के अंग हैं जबकि पौदों तथा पशुओं में इस पदार्थ की विशेष अभिक्रियायें जीव रसायन के अंग हैं।

अगले अनुच्छेद से प्रारम्भ करके पूरी पुस्तक में हम कार्बनिक रसायन तथा जीव रसायन के कुछ पक्षों पर प्रकाश डालेंगे। आगे चलकर अध्याय 30 में कार्बनिक रसायन की और अध्याय 31 में जीव रसायन की विस्तृत विवेचना दी जावेगी।

7–1 ।.न यौगिकों के संरचना-सूत्र

एक शताब्दी पूर्व **व्यापक संरचना सिद्धान्त** के विकास के माध्यम से कार्बन रसायन में जो प्रचुर प्रगति हुई उसका वर्णन यहाँ पर हम देंगे जिससे इस अध्याय के अगले अनुच्छेद इस पर आधारित किये जा सकें। यह सिद्धान्त एक रासायनिक सिद्धान्त है जिसकी प्रेरिणा रासायनिक तथ्यों से प्राप्त हुई।

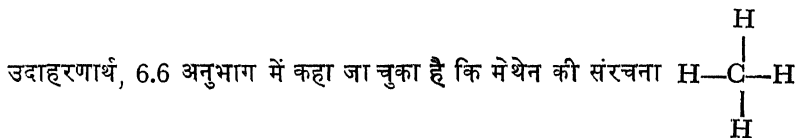
अर्वाचीन वर्षों में भौतिक विधियों, विशेषत: पदार्थों के एक्स-किरण, विवर्तन, इलेक्ट्रान विवतन तथा स्पेक्ट्रमों के विश्लेषण द्वारा अणुओं तथा क्रिस्टलों की यथार्थ संरचनाओं के निश्चयन के माध्यम से इस सिद्धान्त की और पुष्टि हुई है।

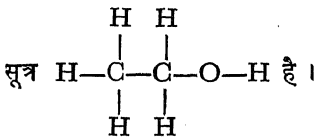
उन्नीसवीं शती के पूर्वार्द्ध में या तो पौदों तथा पशुओं से अनेक कार्बनिक यौगिक प्राप्त किये गये अथवा उन्हें प्रयोगशाला में निर्मित किया गया। उनके रचक तत्वों को विश्लेषण द्वारा ज्ञात किया गया और उनके गुणधर्मों का ध्यानपूर्वक अध्ययन हुआ। इन प्रयत्नों के फलस्वरूप संयोजकता की विचारधारा में प्रगति हुई और पदार्थों की संयोजकता-बन्ध संरचनायें निर्धारित हुईं (अनुभाग 6.6)।

सन् 1852 में इंगलैंड में ई० फ्रैंकलैंड ने यह वक्तव्य दिया कि परमाणुओं में एक निश्चित संयोजन-शक्ति होती है जिससे यौगिकों के सूत्र निश्चित होते हैं। कुछ वर्ष बाद (1858), स्काटलैंडवासी रसानज्ञ आर्कीबाल्ड एस० कूपर ने संयोजकता-बन्ध के विचार का सूत्रपात किया और पहली बार संरचना-सूत्र प्रस्तुत किया। इसी वर्ष जर्मनी में आगस्ट केकुले ने यह प्रदर्शित किया कि कार्बन चतु:संयोजी है (चार संयोजकता-बन्ध निर्मित कर सकता है) और अनेक कार्बन यौगिकों में कार्बन परमाणुओं के मध्य बन्ध पाये जाते हैं।

किसी कार्बन यौगिक के संरचना-सूत्र को निर्धारित करने के लिये यौगिक के संघटन तथा कतिपय गुणधर्मों का ज्ञान पर्याप्त होता है। प्राय: प्रत्येक कार्बन परमाणु चार संयोजकता बन्ध बनाता है, प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु एक, प्रत्येक आक्सिजन परमाणु दो तथा प्रत्येक नाइट्रोजन परमाणु तीन बन्ध बनाता है (कुछ अपवाद भी हैं जिनकी विवेचना बाद में की जावेगी)।

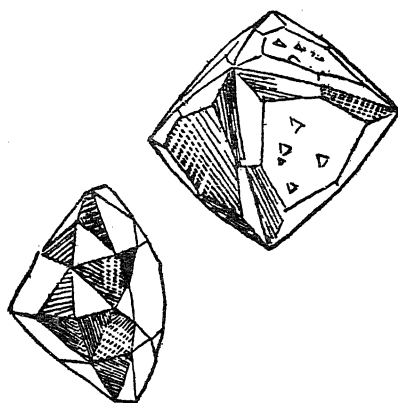
उदाहरणार्थ, 6.6 अनुभाग में कहा जा चुका है कि मेथेन की संरचना

```
    H
    |
H—C—H
    |
    H
```

है जिसमें एकाकी बन्ध प्रयुक्त होते हैं और कार्बन डाइ आक्साइड की संरचना O=C=O है जिसमें दो द्विगुण बन्ध हैं। इससे भी संकर अणु एथिल ऐलकोहल का है जिसका संरचना

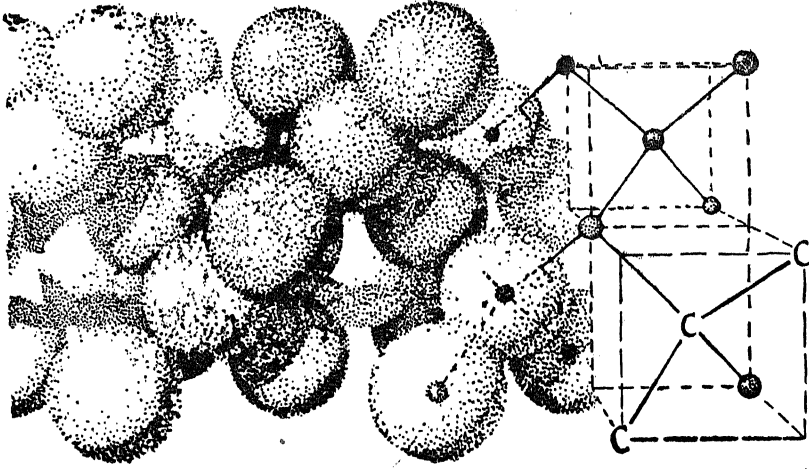
```
      H   H
      |   |
सूत्र H—C—C—O—H है।
      |   |
      H   H
```

कार्बन परमाणु की चतु: संयोजकता उसकी इलेक्ट्रानीय संरचना से भली भाँति सम्बद्ध है। कार्बन परमाणु में छ: इलेक्ट्रान होते हैं जिनमें से दो इलेक्ट्रान *K* कोश (अनुभाग 5.5) में रहते हैं जो बड़ी दृढ़तापूर्वक नाभिक द्वारा गृहीत होते हैं। शेष 4 इलेक्ट्रान *L* कोश में रहते हैं जो कार्बन के द्वारा बनने वाले 4 संयोजकता बन्धों के बनाने में उत्तरदायी होते हैं। संयोजकता बन्ध की इलेक्ट्रानीय संरचना की विवेचना अध्याय 11 में की जावेगी।

रासायनिक संरचना सिद्धान्त के प्रयुक्त होने के लिये हमें संयोजकता बन्ध की इलेक्ट्रानीय संरचना के जानने की आवश्यकता नहीं पड़ती। निस्संदेह, कार्बन की चतुः संयोजकता रसायनज्ञों को इलेक्ट्रान की खोज के 40 वर्ष पहले से ही ज्ञात थी और यौगिकों के संरचना सूत्र प्रचलित थे। संयोजकता बन्ध की इलेक्ट्रानीय संरचना के पूर्ण विकास में 30 वर्ष और लगे। पदार्थों के रासायनिक गुणधर्मों के सम्बन्ध में प्रचुर जानकारी प्राप्त करने के लिये सहसम्बन्धित सिद्धान्त के रूप में एक शताब्दी पूर्व रासायनिक संरचना सिद्धान्त का विकास मानवीय मस्तिष्क की सबसे बड़ी करामात है।

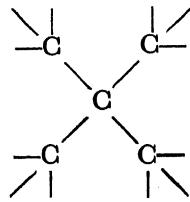
7-2 प्राथमिक कार्बन

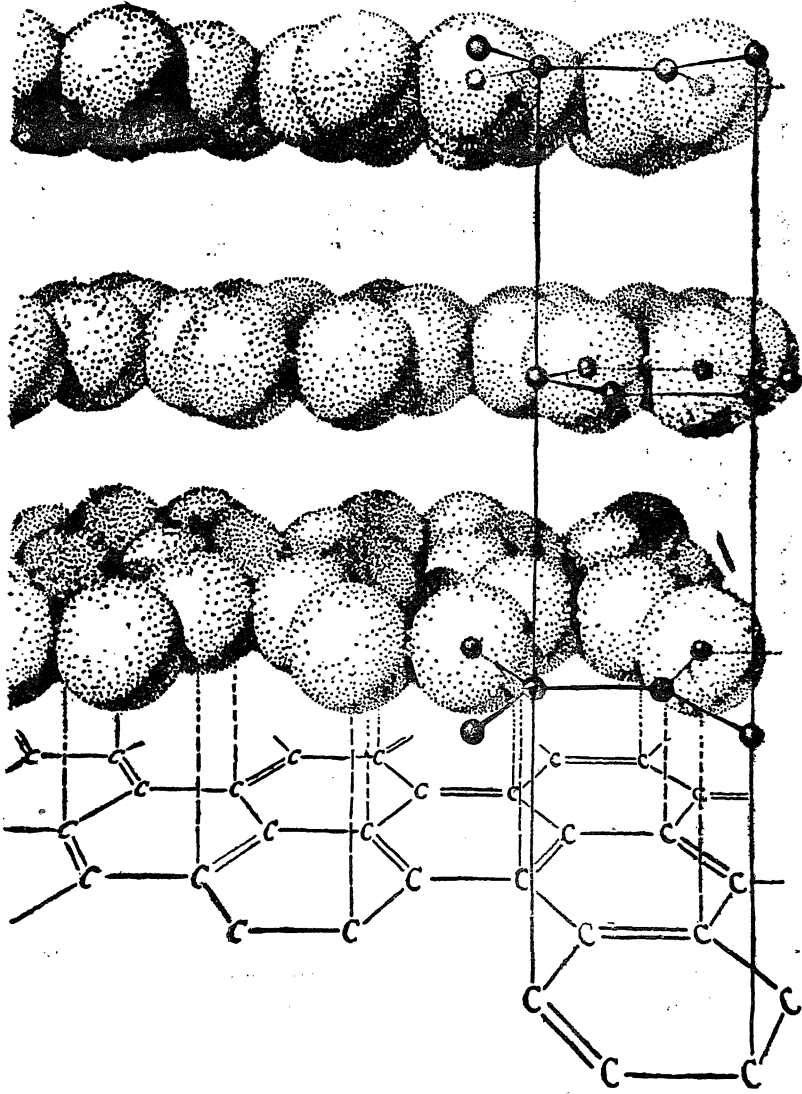
प्रकृति में कार्बन प्राथमिक अवस्था में दो अपररूपों में पाया जाता है—हीरा तथा ग्रेफाइट। हीरा एक कठोरतम ज्ञात पदार्थ है जो सुन्दर पारदर्शक तथा अत्यन्त वर्तनीय क्रिस्टल बनाता है और रत्न के रूप में प्रयुक्त होता है (चित्र 7.1)। ग्रेफाइट एक मुलायम, श्याम

चित्र 7.1 हीरे के प्राकृतिक क्रिस्टल का चित्र जिसमें अष्टफलकीय फलकों तथा कोरों पर गोलाई लिये छोटे फलक तथा एक चमकीला कटा हुआ हीरा प्रदर्शित है।

क्रिस्टलीय पदार्थ है जो स्नेहक के रूप में तथा पेंसिलों के 'सीसे' के रूप में प्रयुक्त होता है। "बोर्ट" (हीरे की कनी) तथा "श्याम हीरा" (एक काले रंग का मूल्यवान पत्थर) अपूर्ण क्रिस्टलीय हीरे के रूप में हैं जिनमें हीरे के क्रिस्टल का अभिलक्षणिक विदर दृष्टिगोचर नहीं होता। इनका घनत्व क्रिस्टलीय हीरे से कुछ कम होता है और ये अधिक चर्मल तथा अधिक कठोर होते हैं। इनका प्रयोग हीरे के बर्मों (ड्रिलों) तथा अन्य चूर्णक यंत्रों के रूप में होता है।

लकड़ी का कोयला, कोक, तथा कार्बन स्याह (काजल) कार्बन के सूक्ष्म क्रिस्टलीय अथवा अक्रिस्टलीय रूप हैं। हीरे का घनत्व 3.51 ग्रा०/सेमी०^3 तथा ग्रेफाइट का 2.26 ग्रा०/सेमी०^3 है।

चित्र 7.2 हीरे की संरचना।

हीरे की अत्यधिक कठोरता हीरे के क्रिस्टल की संरचना के कारण बताई जाती है जिसका निश्चय एक्स-किरण विवर्तन विधि से किया गया है। हीरे के क्रिस्टल में (चित्र 7.2) प्रत्येक कार्बन परमाणु चार अन्य कार्बन परमाणुओं द्वारा घिरा होता है और ये परमाणु इसके चारों ओर के चतुष्फलक के कोनों पर स्थित होते हैं। हीरे के क्रिस्टल के थोड़े से हिस्से का संरचना सूत्र इस प्रकार लिखा जा सकता है

```
 \|         |/
 —C         C—
    \      /
       C
    /      \
 —C         C—
 /|         |\
```

प्रत्येक कार्बन परमाणु संयोजकता बन्धों द्वारा अन्य चार कार्बन परमाणुओं से जुड़ा होता है। इन चारों में से प्रत्येक अन्य तीन कार्बन परमाणुओं (मूल कार्बन के अतिरिक्त) से बन्धित होते हैं और इसी प्रकार पूरे क्रिस्टल में यही क्रम पाया जाता है। पूर्ण क्रिस्टल एक भीमाणु के रूप में होता है जो संयोजकता बन्धों द्वारा परस्पर जुड़ा हुआ होता है। अतः क्रिस्टल को तोड़ने के लिये इन संयोजकता बन्धों में से कई एक को तोड़ना पड़ता है। इसके लिये वृहत् मात्रा में ऊर्जा की आवश्यकता पड़ती है और यही कारण है कि यह अत्यन्त कठोर प्रतीत होता है।

चित्र 7.3 में ग्रेफाइट की संरचना प्रदर्शित है। यह स्तर–संरचना है। प्रत्येक परमाणु अपने तीन निकटतम प्रतिवेशियों के साथ दो एकाकी बन्ध तथा एक द्विगुण बन्ध निर्मित करता है, जैसा कि रेखाचित्र के अधोभाग में प्रदर्शित किया गया है। स्तरों के मध्य की दूरी

चित्र 7.3 ग्रेफ़ाइट की संरचना।

किसी स्तर में बन्ध लम्बाई की दूनी से अधिक है। ग्रेफाइट के क्रिस्टल को भीम समतल अणुओं से निर्मित कहा जा सकता है जो एक पुंज में परस्पर शिथिलता के साथ जुड़े होते हैं। इन स्तरों को सरलता से विलग किया जा सकता है अतः ग्रेफाइट मुलायम पदार्थ है और स्नेहक के रूप में प्रयुक्त होता है।

कठोरता

कठोरता एक ऐसा गुणधर्म है जिसकी परिभाषा सरलता से नहीं दी जा सकती। सम्भवतः इसकी परिशुद्ध परिभाषा न दिये जा सकने का कारण यह है कि कठोरता अनेक

गुणधर्मों से मिलकर बनी है (तनाव सामर्थ्य, विदर के प्रति प्रतिरोध इत्यादि)। कठोरता के अनेक मापांक तथा कठोरता की परीक्षा करने के लिये अनेक उपकरण प्रस्तावित हुये हैं। एक परीक्षण में हीरे से जटित अग्रभार को जिस नमूने की कठोरता ज्ञात करनी होती है उस पर गिराया जाता है और उच्छलन की ऊँचाई मापी जाती हैं। एक दूसरे परीक्षण (ब्रिनेल परीक्षा) में नमूने की सतह पर एक कठोरीकृत इस्पात के गेंद को दबाया जाता है और इस प्रकार से अंकित चिन्ह के आकार को माप लिया जाता है।

कठोरता की सरलतम परीक्षा खरोंच-परीक्षा है। यदि एक नमूने से दूसरे नमूने पर खरोंच पड़ जाय किन्तु स्वयं उस पर खरोंच न पड़े तो वह दूसरे की अपेक्षा अधिक कठोर माना जाता है। खनिज शास्त्रियों द्वारा प्रयुक्त खरोंच परीक्षा "मोज़ क्रम" है जिसमें 1 से लेकर 10 तक निर्देश विन्दु (मोज़ कठोरता) होते हैं और जो निम्न दस खनिजों के द्वारा परिभाषित हैं :—

1 टैल्क $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
2 जिप्सम $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
3 कैल्साइट $CaCO_3$
4 फ्लुओराइट CaF_2
5 एपैटाइट $Ca_5(PO_4)_3F$
6 आर्थोक्लेज $KAl\ Si_3O_8$
7 क्वार्ट्ज़ SiO_2
8 टोपैज़ $Al_2SiO_4\ F_2$
9 कोरंडम Al_2O_3
10 हीरा C

इसमें कोई सन्देह नहीं कि कोरंडम की अपेक्षा हीरा अत्यधिक कठोर है जिससे मोज़ मापक्रम में नवीन संशोधन प्रस्तावित हुये हैं जिनके अनुसार हीरे को 15 का उच्चतर कठोरता अंक प्रदान किया गया है। ग्रेफाइट की क ोरता 1 तथा 2 के बीच है।

7–3 कार्बन मोनोआक्साइड तथा कार्बन डाइ आक्साइड

कार्बन के जलने से कार्बन मोनोऑक्साइड, CO, तथा कार्बन डाइ आक्साइड गैसें बनती है जिनमें से प्रथम आक्सिजन के अभाव में अथवा अति उच्च ज्वाला ताप पर निर्मित होती है।

कार्बन मोनोआक्साइड

कार्बन मोनोआक्साइड, CO, एक रंगविहीन तथा गंधविहीन गैस* है जिसकी जल में विलेयता अल्प है (0° से० तथा 1 वायु० पर 35.4 मिली०/ली० जल)। यह विषैली होती है क्योंकि यह रक्त के हीमोग्लोबिन से उसी प्रकार संयोग करती है जिस प्रकार आक्सिजन। फलतः यह फेफड़ों में हीमोग्लोबिन को आक्सिजन के साथ संयोग नहीं करने देती और उसे

*अभी तक रसायनज्ञ कार्बन मोनोआक्साइड के संरचना सूत्र के विषय में अनिश्चित थे। अध्याय 11 में इसका वर्णन होगा।

ऊतकों तक पहुँचने से रोकती है। जब रक्त का तृतीयांश हीमोग्लोबिन कार्बन मोनोआँक्सि हीमोग्लोबिन में परिणत हो जाता है तो मृत्यु हो जाती है। आटोमोबाइल इंजिनों की रेचक गैस में कुछ कार्बन मोनोआक्साइड होती है अत: चालित अवस्था में किसी आटोमोबाइल इंजन के पास बन्द स्थान में रहना हानिकर है। ईंधन तथा अपचायक के रूप में कार्बन मोनोआक्साइड एक उपयोगी औद्योगिक गैस है।

कार्बन डाइ आक्साइड

कार्बन डाइ आक्साइड एक रंगविहीन तथा गंधविहीन गैस है जो जल में विलयित होने पर थोड़ा कार्बोनिक अम्ल बनने के कारण एक क्षीण खट्टा स्वाद देती है। यह वायु की अपेक्षा 50% भारी है। यह सरलता से जल में विलेय है—एक लिटर जल में 0^{0} से० तथा 1 वायु० दाब पर 1713 मिली० गैस विलयित होती है। 1 वायु० पर इसका गलनांक (हिमांक) क्रिस्टलीय रूप के वाष्पन अंक से उच्च है। जब क्रिस्टलीय कार्बन डाइ आक्साइड को अत्यन्त निम्न ताप पर गरम करना प्रारम्भ किया जाता है तो -79^{0} पर इसका वाष्पदाब 1 वायु-मण्डल हो जाता है और इस ताप पर बिना पिघले ही वाष्प में परिणत हो जाती है। यदि दाब को बढ़ाकर 5.2 वायु० कर दिया जाय तो -56.6^{0} पर क्रिस्टलीय पदार्थ पिघलकर द्रव बन जाता है। तब सामान्य दाब पर ठोस पदार्थ सीधे गैस में परिवर्तित हो जाता है। इस गुणधर्म के कारण ठोस कार्बन डाइ आक्साइड (शुष्क बर्फ) प्रशीतन पदार्थ के रूप में लोकप्रिय है।

कार्बन डाइ आक्साइड जल के साथ संयोग करके कार्बोनिक अम्ल, H_2CO_3 बनाती है जो एक क्षीण अम्ल है जिसके लवण कार्बोनेट कहलाते हैं। कार्बोनेट महत्वपूर्ण खनिज होते हैं (देखिये, कैलसियम कार्बोनेट, अनुभाग 7.5)।

कार्बन डाइ आक्साइड के उपयोग

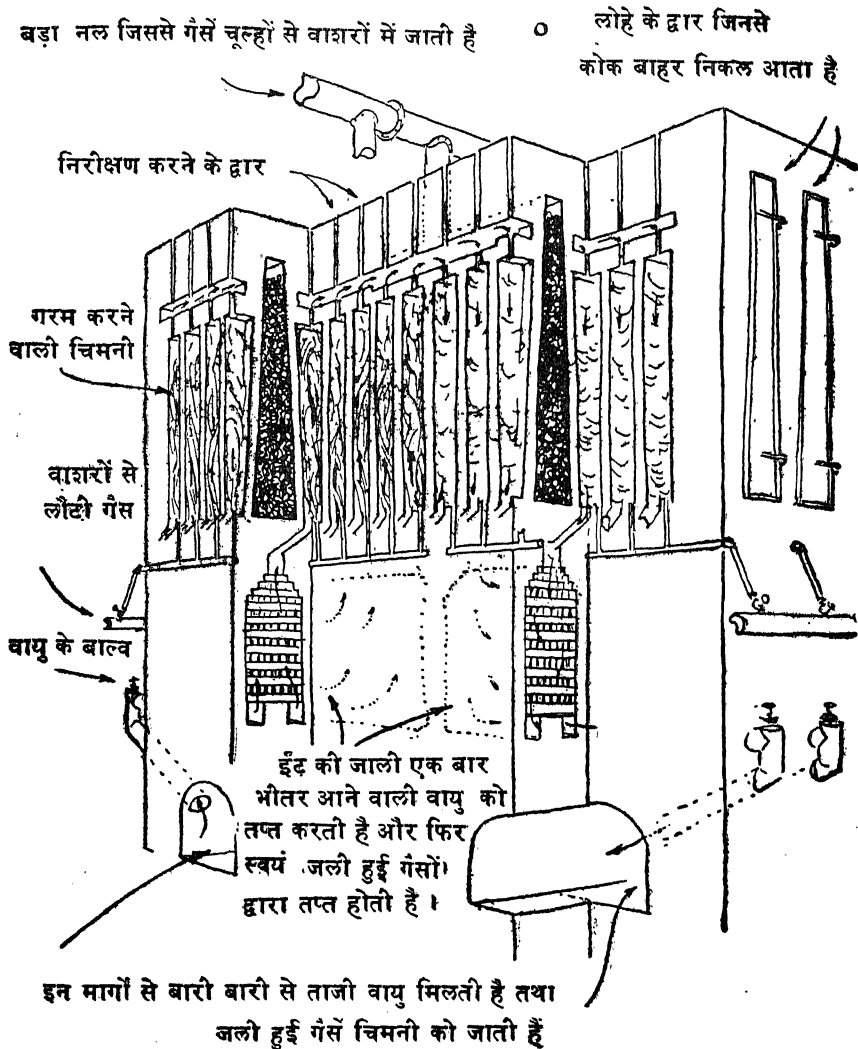
कार्बन डाइ आक्साइड का उपयोग सोडियम कार्बोनेट, $Na_2CO_3\ 10H_2O$ (धोने का सोडा), सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट, $NaHCO_3$ (खाने का सोडा) तथा पेय के रूप में कार्बोनेटीकृत जल (सोडा जल) के उत्पादन में होता है। कार्बोनेटीकृत जल 3 या 4 वायु० दाब पर कार्बन डाइ आक्साइड से युक्त होता है।

कार्बन डाइ आक्साइड का प्रयोग अग्नि बुझाने में होता है। सरलतापूर्वक ले जाने योग्य अग्नि प्रशामक में द्रव कार्बन डाइ आक्साइड का एक बेलन रहता है। सामान्य ताप एवं करीब 70 वायु० दाब पर इस गैस का द्रवीकरण हो जाता है। कुछ व्यापारिक कार्बन डाइ आक्साइड (मुख्यत: ठोस कार्बन डाइ आक्साइड) पश्चिमी संयुक्त राज्य अमेरिका के गैस कुँओं से प्राय: विशुद्ध अवस्था में प्राप्त गैस से निर्मित की जाती है। अधिकांश कार्बन डाइ आक्साइड जो व्यापारिक रूप से काम में आती है वह सीमेंट की मिलों, चूने के भट्टों, वात भट्टियों तथा सुराकर्मशालाओं से सहजात के रूप में प्राप्त होती है।

7–4 ईंधन

कोयला तथा लकड़ी जैसे ठोस ईंधनों के प्रमुख रचक कार्बन तथा हाइड्रोजन हैं। प्रकृति में कोयले का निर्माण जल की उपस्थिति किन्तु वायु की अनुपस्थिति में वानस्पतिक पदार्थ के मन्द अपघटन द्वारा हुआ है। इसका अधिकांश तो प्राय: 25 करोड़ वर्ष पूर्व भूवैज्ञानिक काल के कार्बोनीफेरस युग की अवधि में निर्मित हुआ था। (भूवैज्ञानिक-काल जानने की विधि रेडियोऐक्टिवता के द्वारा है जो अनुभाग 32.2 में वर्णित है)। कोयले में मुक्त कार्बन के साथ अन्य अनेक कार्बन यौगिक तथा कुछ खनिज पदार्थ भी मिश्रित होते हैं।

ऐंथ्रेसाइट कोयले (कठोर कोयले) में बाष्पशील द्रव्य का अल्पांश होता है और यह रंगविहीन ज्वाला के साथ जलता है, **बिटूमिनी कोयले** (डामर कोयले, मुलायम कोयले) में काफी बाष्पशील द्रव्य रहता है तथा धूम्रयुक्त ज्वाला के साथ जलता है।

बिटूमिनी कोयले को वायु की अनुपस्थिति में गरम करने से **कोक** बनता है। यदि **चित्र 7.4** में प्रदर्शित किसी सहजात कोक भट्टी में गरम करने की यह क्रिया सम्पन्न की जाती

चित्र 7.4 कोकभट्टी से प्राप्त एक सहजात।

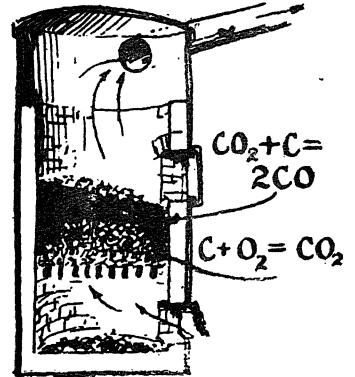
है तो अनेक पदार्थ आसवित होकर निकलते हैं जिनमें ईंधन गैस, एमोनिया तथा द्रव एवं ठोस कार्बनिक यौगिकों का संकर मिश्रण सम्मिलित रहते हैं। भट्टियों में जो ठोस पदार्थ शेष

रह जाता है उसमें मुख्य कार्बन ही रहता है और **कोक** कहलाता है। यह प्राय: रंगविहीन ज्वाला के साथ जलता है और धातुकर्मी प्रक्रमों में वृहत् मात्रा में प्रयुक्त होता है।

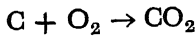
पेट्रोलियम एक अत्यन्त महत्वपूर्ण द्रव ईंधन है। यह कार्बन तथा हाइड्रोजन के यौगिकों का एक संकर मिश्रण होता है।

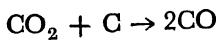
कोक भट्टी से प्राप्त गैस (**कोयला गैस**) में हाइड्रोजन (लगभग 50%), मेथेन, CH_4 (30%) कार्बन मोनोआक्साइड (10%) तथा अन्य सूक्ष्म अंश रहते हैं। यही कोयला-गैस प्रारम्भिक **प्रदीपक गैस** थी।

गैस के कुओं तथा तेल के सोतों से प्राप्त **प्राकृतिक गैस** में मुख्य रूप से मेथेन रहता है।

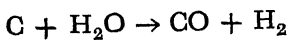
गरम कोयले या कोक के ऊपर से सीमित मात्रा में वायु प्रवाहित करके **प्रोड्यूसर गैस** (वायु कोयला गैस) निर्मित की जाती है (चित्र 7.5)। कोयले या कोक की जो

चित्र 7.5 उत्पादक (प्रोड्यूसर) गैस तैयार करने वाली भट्टी।

भी परत सबसे पहले वायु के सम्पर्क में आती है, वह कार्बन डाइ आक्साइड में परिवर्तित हो जाती है।

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

ज्यों-ज्यों यह कार्बन डाइ आक्साइड तापदीप्त कोक में से होकर ऊपर उठती है, त्यों-त्यों कार्बन मोनोआक्साइड में अपचित हो जाती है और वायु की नाइट्रोजन के साथ मिल कर भट्टी में से बाहर निकल जाती है—

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

इस प्रकार प्रोड्यूसर गैस में आयतन के अनुसार प्राय: 25% कार्बन मोनोआक्साइड तथा शेष नाइट्रोजन होती है। इसका ईंधन-मान अत्यन्त निम्न होता है।

तापदीप्त कोक के ऊपर भाप प्रवाहित करने से **जल गैस** प्राप्त होती है

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

इस अभिक्रिया में ऊष्मा शोषित होती है अत: कोक ठंडा हो जाता है। तब भाप की जगह वायु का झोंका तब तक प्रवाहित किया जाता है जब तक कि ईंधन का ताप बढ़कर इतना नहीं हो जाता कि वह बिल्कुल लाल हो जाय। तब पुन: भाप प्रवाहित की जाती है।

कभी-कभी एक के बाद एक इन दोनो गैसों के बजाय भाप तथा वायु का मिश्रण प्रवाहित किया जाता है। जल गैस तथा प्रोड्यूसर गैस को औद्योगिक प्रक्रमों तथा गृहकार्यों में प्रयुक्त किया जाता है।

अभ्यास

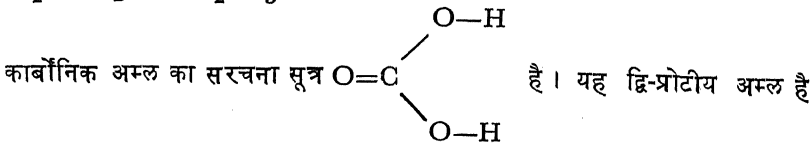
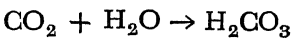
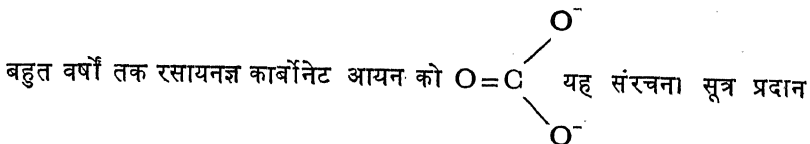
7.1 कार्बन तथा आक्सिजन की अभिक्रिया में यदि आक्सिजन की कमी हो या आक्सिजन की अधिकता हो तथा कार्बन मोनोआक्साइड और आक्सिजन के मध्य अभिक्रिया हो (लकड़ी के कोयले की अग्नि में जो नीली ज्वाला दिखाई पड़ती है वह कार्बन मोनोआक्साइड के जलने के कारण होती है) तो आक्सिजन के साथ कार्बन की अभिक्रिया का समीकरण लिखिये।

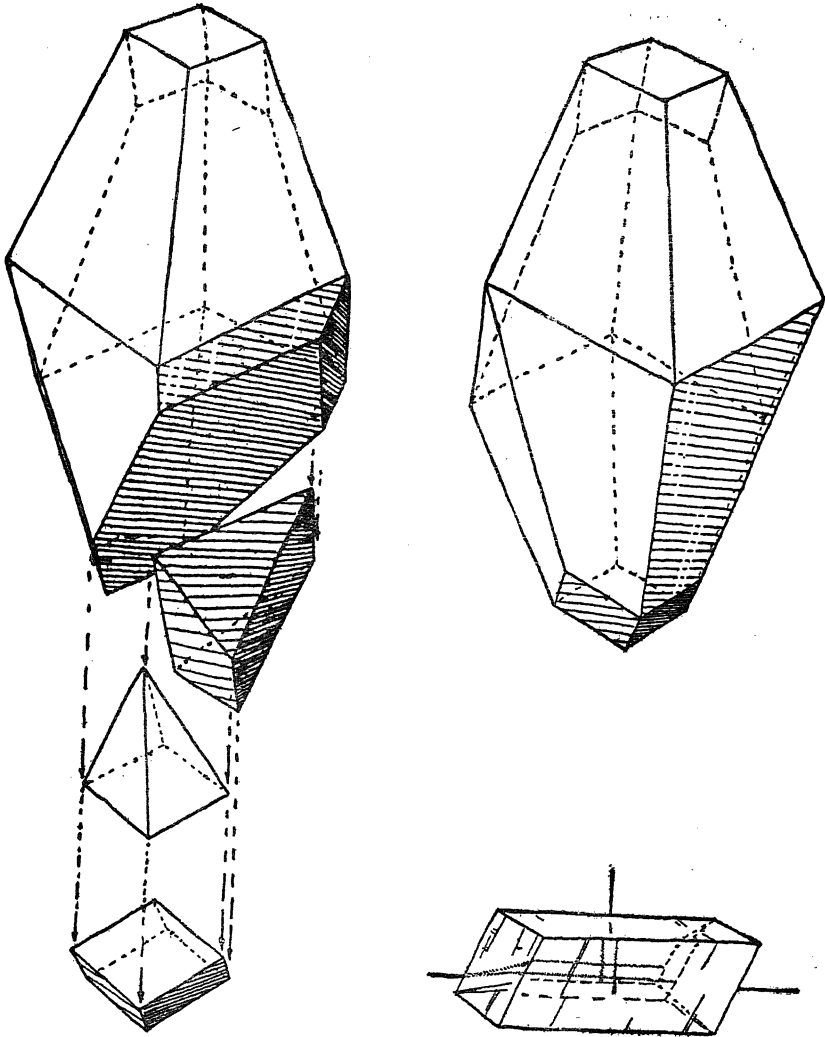
7.2 (अ) निम्नलिखित ईंधनों में से प्रत्येक में कौन सा मुख्य दहनशील पदार्थ वर्तमान रहता है :—
कोयला, कोक, कोयला गैस, प्राकृतिक गैस, प्रोड्यूसर गैस तथा जल गैस ?

(आ) इनमें से प्रत्येक पदार्थ के दहन का समीकरण लिखिये।

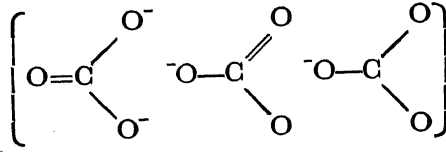
7–5 कार्बोनिक अम्ल तथा कार्बोनेट

जब जल में कार्बन डाइ आक्साइड गैस विलयित होती है तो इसका कुछ अंश अभिक्रिया करके कार्बोनिक अम्ल बनाता है :

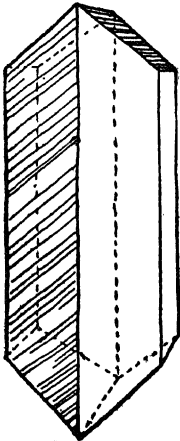
$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

कार्बोनिक अम्ल का सरचना सूत्र $O{=}C\begin{matrix} \diagup O{-}H \\ \diagdown O{-}H \end{matrix}$ है। यह द्वि-प्रोटीय अम्ल है और सोडियम हाइड्राक्साइड जैसे समाधार के साथ नार्मल लवण, Na_2CO_3, तथा अम्लीय लवण, $NaHCO_3$, दोनों ही साथ-साथ निर्मित करता है। नार्मल लवण में कार्बोनेट आयन, CO_3^{--} होते हैं और अम्ल लवण में हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन, HCO_3^-।

बहुत वर्षों तक रसायनज्ञ कार्बोनेट आयन को $O{=}C\begin{matrix} \diagup O^- \\ \diagdown O^- \end{matrix}$ यह संरचना सूत्र प्रदान करते रहे। इस सूत्र में आक्सिजन परमाणु एक कार्बन परमाणु से द्विगुण बन्ध द्वारा जुड़ा रहता है और अन्य दो आक्सिजन एकाकी बन्ध द्वारा। सन् 1914 में डब्लू० एल० ब्रैग ने कैल्साइट, $CaCO_3$ के एक्स-किरण विवर्तन के अध्ययन से यह ज्ञात किया कि इस क्रिस्टल

के कार्बोनेट आयन में कार्बन परमाणु से तीनों आक्सिजन परमाणुओं तक के तीनों बन्ध एक-जैसे होते हैं। इस नवीन प्रयोगात्मक तथ्य के अनुसार संरचना सूत्र में परिवर्तन आवश्यक हो गया। सन् 1931 में रासायनिक **संस्पन्दन सिद्धान्त** के विकास के साथ ही नवीन संरचना सूत्र प्रस्तावित हुआ। इस सिद्धान्त के अनुसार किसी भी अणु की संरचना दो या अधिक

चित्र 7.6 कैल्साइट $CaCO_3$ के प्राकृतिक क्रिस्टल जिनमें विदर के तल एवं साथ-साथ विदर सम-चतुष्फलक बनना प्रदर्शित हैं (बाईं ओर)। कैल्साइट में द्वि-अपवर्तन का गुणधर्म पाया जाता है (दाईं ओर नीचे)।

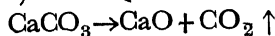
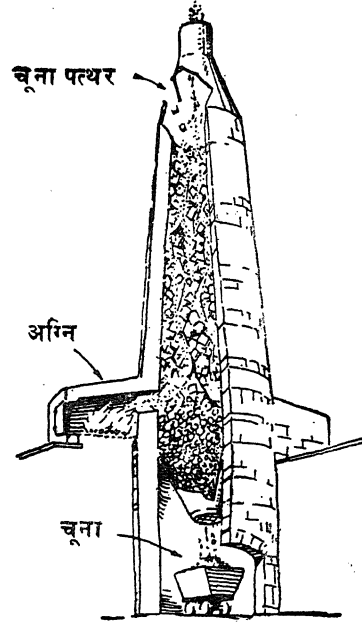
संयोजकता बन्ध तीन संरचनाओं का प्रसंकर हो सकता है। कार्बोनेट आयन की संरचना तीन संरचनाओं की प्रसंकर है

$$\left[\; O{=}C\begin{matrix}\diagup O^-\\ \diagdown O^-\end{matrix} \qquad {}^-O{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix} \qquad {}^-O{-}C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix} \;\right]$$

प्रत्येक आक्सिजन परमाणु कार्बन परमाणु से एक बन्ध द्वारा संलग्न है जो एक द्विगुण बन्ध ($\frac{1}{3}$) तथा एकाकी बन्ध ($\frac{2}{3}$) का प्रसंकर है। इस प्रकार कार्बन-आक्सिजन के तीनों बन्ध एकरूप हैं।

कैल्सियम कार्बोनेट

सबसे महत्वपूर्ण कार्बोनेट खनिज कैल्सियम कार्बोनेट है। इसके सुन्दर रंगहीन क्रिस्टल **कैल्साइट** खनिज के रूप में पाये जाते हैं (चित्र 7.6)। **संगमरमर** कैल्सियम कार्बोनेट का सूक्ष्म क्रिस्टलीय रूप है और **चूना पत्थर** इससे बनी हुई चट्टान है। मोती, मूँगें तथा अधिकांश समुद्री घोंघों के मुख्य रचक के रूप में भी कैल्सियम कार्बोनेट पाया जाता है। एक दूसरे क्रिस्टलीय रूप में भी कैल्सियम कार्बोनेट पाया जाता है और वह है एरैंगोनाइट खनिज (चित्र 7.7)।

चित्र 7.7 कैल्सियम कार्बोनेट $CaCO_3$ के एक अन्य रूप ऐरैंगोनाइट का प्राकृतिक क्रिस्टल ।

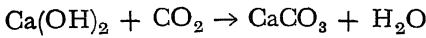
जब कैल्सियम कार्बोनेट को गरम किया जाता है (यथा चूने के भट्टें में, चित्र 7.8 जहाँ चूने पत्थर को ईधन के साथ जलाया जाता है) तो वह अपघटित होकर कैल्सियम ऑक्साइड (बरी का चूना) बनाता है

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow$$

चित्र 7.8 चूने का भट्टा।

बरी के चूने को जल से बुझाकर कैल्सियम हाइड्रोक्साइड तैयार किया जाता है

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

इस प्रकार से तैयार **बुझा चूना** श्वेत चूर्ण के रूप में होता है जिसे जल तथा बालू के साथ मिलाकर गारा बनाया जाता है। यह गारा कैल्सियम हाइड्रोक्साइड के क्रिस्टल बनने के कारण कठोर पड़ जाता है जिससे बालू के कण परस्पर बँध जाते हैं और वायु में खुला रहने के कारण वायुमण्डल से कार्बन डाइ ऑक्साइड ग्रहण करके कैल्सियम कार्बोनेट बनाकर अधिकाधिक कठोर होता रहता है :—

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

पोर्टलैंड सीमेंट के उत्पादन में भी वृहत् मात्रा में चूने पत्थर का प्रयोग होता है जिसका वर्णन अध्याय 26 में दिया जावेगा।

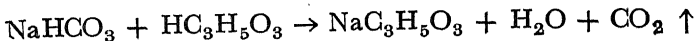
सोडियम कार्बोनेट (धोने का सोडा, सोडा लवण, साल सोडा), $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$

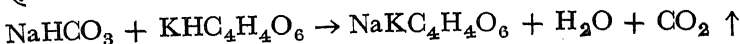
यह श्वेत, क्रिस्टलीय पदार्थ है जो घरेलू क्षार के रूप में धोने और साफ करने तथा एक औद्योगिक रसायन के रूप में काम आता है। इस दस-जलयोजित पदार्थ के क्रिस्टल सरलतापूर्वक जल से वंचित होकर एक जलयोजित, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ बनाते हैं। जब इस एक-जलयोजित पदार्थ को 100° तक गरम किया जाता है तो यह निर्जल सोडियम कार्बोनेट (सोडा राख), Na_2CO_3, में परिवर्तित हो जाता है।

सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट (खाने का सोडा, सोडा बाइकार्बोनेट), $NaHCO_3$

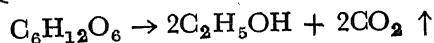
यह एक श्वेत पदार्थ है जो प्रायः चूर्ण के रूप में प्राप्य है। यह रोटी बनाने, चिकित्सा तथा बेकिंग चूर्ण के निर्माण के काम आता है।

बिस्कुट, पाव रोटी तथा अन्य खाद्य पदार्थों के बनाने में बेकिंग चूर्ण का प्रयोग किण्वीकारक के रूप में होता है। इसका कार्य गैस के बुलबुले उत्पन्न करना है जिनसे लोई उठ आती है। ये खाद्य पदार्थ बेकिंग चूर्ण के बजाय सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट तथा खट्टे दूध के प्रयोग से भी बनाये जा सकते हैं। प्रत्येक दशा में सोडियम कार्बोनेट पर किसी एक अम्ल की अभिक्रया से कार्बन डाइ आक्साइड बनती है। जब खट्टा दूध प्रयुक्त होता है तो सोडियम कार्बोनेट के साथ अभिक्रिया करने वाला अम्ल लैक्टिक अम्ल, $HC_3H_5O_3$ होता है। इस अभिक्रिया का समीकरण है :—

$$NaHCO_3 + HC_3H_5O_3 \rightarrow NaC_3H_5O_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

अभिक्रिया फल, $NaC_3H_5O_3$, सोडियम लैक्टेट है जो लैक्टिक अम्ल का सोडियम लवण है। टार्टर क्रीम बेकिंग चूर्ण में सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट, पोटैसियम हाइड्रोजन टार्टरेट, ($KHC_4H_4O_6$, सामान्यतः टार्टर क्रीम के नाम से प्रसिद्ध) तथा मंड होते हैं। इसमें मंड इसीलिये मिलाया जाता है कि वायु में उपस्थित जलवाष्प चूर्ण को कीड़ा न बना दे। टार्टर क्रीम बेकिंग चूर्ण में जल के मिलाने से जो अभिक्रिया होती है वह निम्न प्रकार है :—

$$NaHCO_3 + KHC_4H_4O_6 \rightarrow NaKC_4H_4O_6 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

अम्लीय रचक के रूप में कैल्सियम द्वि-हाइड्रोजन फास्फेट, $Ca(H_2PO_4)_2$, सोडियम द्वि-हाइड्रोजन फास्फेट, NaH_2PO_4 या सोडियम ऐल्यूमिनियम सल्फेट, $NaAl(SO_4)_2$ को प्रयुक्त करके भी बेकिंग चूर्ण बनाये जाते हैं।

सामान्य रोटी की लोई में यीस्ट (खमीर) ही किण्वीकारक के रूप में है जो सूक्ष्म जीवाणु है। यह सूक्ष्मजीवाणु एक किण्वज (ऐंजाइम) उत्पन्न करना है (जो कार्बनिक-उत्प्रेरक है) जो शर्करा को ऐलकोहल तथा कार्बन डाइ अक्साइड में परिवर्तित कर देता है :—

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 \uparrow$$

इस समीकरण में $C_6H_{12}O_6$ सूत्र ग्लूकोस को प्रदर्शित करता है जो एक सामान्य शर्करा है।

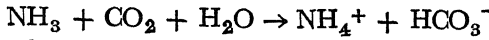
ऐमोनिया सोडा प्रक्रम

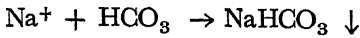
सोडियम कार्बोनेट एक अत्यन्त महत्वपूर्ण रसायन हैं जो प्रतिवर्ष 30 लाख टन से अधिक मात्रा में तैयार किया जाता है। इसका प्रायः $\frac{1}{4}$ भाग काँच निर्माण में, $\frac{1}{4}$ भाग साबुन बनाने तथा शेष सूती उद्योग एवं कागज उद्योग तथा अन्य कार्यों में खर्च होता है। सोडियम कार्बोनेट की यह सम्पूर्ण वृहत् मात्रा सोडियम क्लोराइड से **ऐमोनिया सोडा प्रक्रम** या **सालवे प्रक्रम** द्वारा तैयार की जाती है। यह प्रक्रिया इस तथ्य पर निर्भर करती है कि सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट सोडियम क्लोराइड, ऐमोनियम हाइड्रोजन कार्बोनेट, (NH_4HCO_3) तथा ऐमोनियम क्लोराइड की अपेक्षा जल में कम विलेय है।

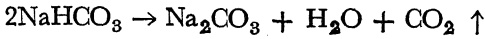
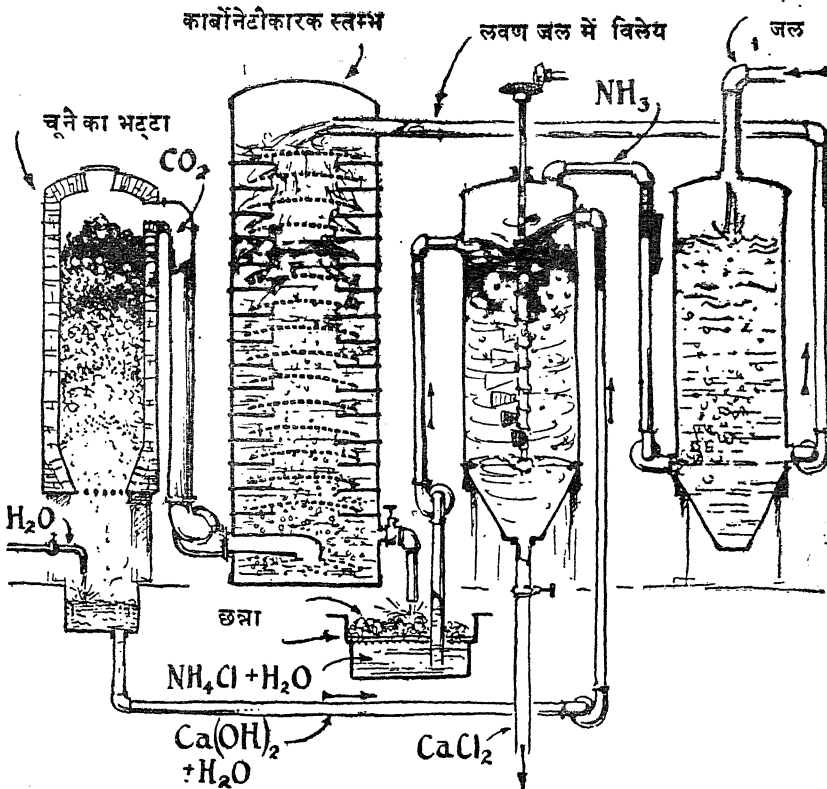
इस प्रक्रम में सोडियम क्लोराइड तथा कैल्सियम कार्बोनेट कच्चे पदार्थ के रूप में प्रयुक्त होते हैं और शक्ति तथा ऊष्मा प्रदान करने के लिये कोयला का प्रयोग किया जाता है। कैल्सियम कार्बोनेट (चूने का पत्थर) को एक भट्टे में गर्म करके कार्बन डाइ आक्साइड तथा चूना (कैल्सियम आक्साइड) उत्पन्न किया जाता है :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow$$

कार्बनडाइ आक्साइड को ऐमोनिया से संतृप्त सोडियम क्लोराइड विलयन के साथ अभिक्रिया करने दिया जाता है तो विलयन में ऐमोनियम आयन तथा हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन बनते हैं :—

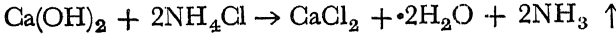
$$NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + HCO_3^-$$

जब विलयन में कार्बन डाइ आक्साइड गैस की पर्याप्त मात्रा विलयित हो चुकती है तो यह विलयन सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट के प्रति संतृप्त हो जाता है और अवक्षेपित होने लगता है :

$$Na^+ + HCO_3 \rightarrow NaHCO_3 \downarrow$$

ठोस सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट को छान लिया जाता है और पुनः क्रिस्टलीकरण द्वारा परिशुद्ध करके सुखाया जाता है। गरम करने से यह अधिकांशतः सोडियम कार्बोनेट में परिवर्तित हो जाता है :

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

इस अभिक्रिया से प्राप्त कार्बन डाइ आक्साइड गैस चूना-पत्थर से प्राप्त गैस के साथ ही अधिक सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट के निर्माण में प्रयुक्त की जाती है।

चित्र 7.9 ऐमोनिया सोडा (साल्वे) प्रक्रम द्वारा सोडियम कार्बोनेट तैयार करने का रासायनिक संयंत्र।

इस प्रक्रम से प्राप्त सोडियम कार्बोनेट का अल्प मूल्य इस तथ्य पर आधारित है कि प्रायः सम्पूर्ण ऐमोनिया पुनः प्राप्त हो जाती है। इस प्रक्रम के अन्त में, अवक्षेपित सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट को छान लेने के पश्चात् ऐमोनियम क्लोराइड विलयन बच रहता है। चूने के भट्टे से प्राप्त कैल्सियम आक्साइड में जल मिलाकर उसे कैल्सियम हाइड्रोक्साइड में परिवर्तित करते हैं और जब इसे ऐमोनियम क्लोराइड विलयन में मिलाया जाता है तो ऐमोनिया गैस मुक्त होती है :

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3 \uparrow$$

अतः इस प्रक्रम में जो वस्तुयें काम में आती हैं वे चूना-पत्थर तथा सामान्य लवण ही हैं और सहजात के रूप में केवल कैल्सियम क्लोराइड प्राप्त होता है।

औद्योगिक प्रक्रम में वृहद् पैमाने पर जिस उपकरण का प्रयोग होता है वह चित्र 7.9 में प्रदर्शित है।

अभ्यास

7.3 जल में कार्बन डाइ आक्साइड के विलयन में H_2O तथा CO_2 के अतिरिक्त निम्न अणु तथा आयन होते हैं :

$H_2CO_3, HCO_3^-, H^+, CO_3^{--}$

इन पदार्थों के बनने के समीकरण लिखिये। इनके क्या-क्या नाम हैं?

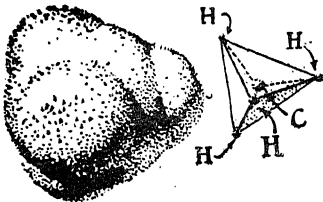
7.4 सोडियम हाइड्रोक्साइड (ठोस) तथा कार्बन डाइ आक्साइड की दो क्रमागत अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिये।

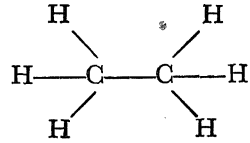
7.5 कार्बोनिक अम्ल तथा कार्बोनेट आयन के संरचना सूत्र लिखिये।

7.6 चूना-पत्थर से बरी का चूना तथा बरी-चूना से बुझा-चूना बनाने के समीकरण लिखिये।

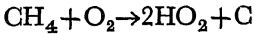
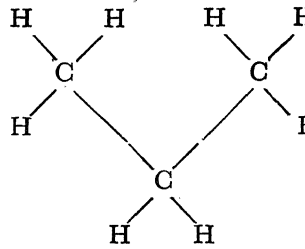
7.7 गारे के दृढ़ होने के समय की दो प्रमुख अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिये।

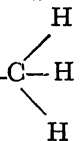
7-6 पैरैफिन हाइड्रोकार्बन

केवल हाइड्रोजन और कार्बन से बने हुये यौगिक **हाइड्रोकार्बन** कहलाते हैं। **मेथेन,** CH_4, सबसे सरल हाइड्रोकार्बन है। मेथेन अणु चतुष्फलकीय होता है, इसके चारों हाइड्रोजन परमाणु कार्बन परमाणु के चारों ओर के सम-चतुष्फलक के कोनों पर स्थित होते हैं और वे कार्बन परमाणु से एकाकी बन्ध द्वारा जुड़े होते हैं (चित्र 7.10)।

चित्र 7.10 मेथेन अणु की संरचना।

मेथेन रंगविहीन, गंधविहीन गैस है। इसके कुछ गुणधर्म, अन्य हाइड्रोकार्बनों के साथ सारणी 7.1 में दिये गये हैं।

तेल के स्रोतों या गैस कुओं से प्राप्त प्राकृतिक गैस में सामान्यतः लगभग 85% मेथेन रहती है। कोयले या तेल के भंजक आसवन से प्राप्त गैस (अनुभाग 7.4) में भी प्रमुखतया मेथेन होती है। दलदल के नीचे से जो गैस वानस्पतिक पदार्थ के निर्वातीय (वायुरहित) किण्वन के द्वारा उत्पन्न होकर ऊपर उठती रहती है, उसमें मेथेन (तथा कुछ कार्बन डाइ आक्साइड एवं नाइट्रोजन) रहती है।

मेथेन का उपयोग ईंधन के रूप में होता है। इसे सीमित वायु में दहन करके कज्जल के उत्पादन में इसकी वृहत् मात्रा प्रयुक्त होती है।

$CH_4+O_2 \rightarrow 2HO_2+C$

मेथेन जलकर जल बनाती है और कार्बन अत्यन्त सूक्ष्मतः विभाजित कार्बन के रूप में संचित हो जाता है जिसका प्रयोग आटोमोबाइल टायरों की रबर में पूरक के रूप में बड़े पैमाने में होता है। मेथेन, हाइड्रोकार्बन श्रेणी का प्रथम सदस्य है जिसे मेथेन श्रेणी या **पैरैफिन श्रेणी** कहते हैं। इस श्रेणी के कुछ यौगिकों की सूची सारणी 7.1 में दी गई है।

पैरैफिन का अर्थ है "अल्प बन्धुता का होना"। इस श्रेणी के यौगिक रासायनिक रूप से अधिक क्रियाशील नहीं होते। ये पेट्रोलियम में पाये जाते हैं। एथेन से भारी अणुओं की विशेषता यह होती है कि उनके कार्बन परमाणु परस्पर एकाकी बन्ध से जुड़े होते हैं। एथेन

है। यह गैस है (सारणी 7.1) जो कुओं से प्राप्त प्राकृतिक गैस में अधिक मात्रा में वर्तमान रहती है। इस श्रेणी का तृतीय सदस्य **प्रोपेन** है

है। यह सरलता से द्रवीभूत होने वाली गैस है और ईंधन के रूप में प्रयुक्त होती है।

प्रोपेन के संरचना सूत्र में परस्पर बन्धित तीन कार्बन परमाणुओं की एक **श्रृंखला** होती है। अगला दीर्घ पैरैफिन **ब्यूटेन**, C_4H_{10}, है जिसे श्रृंखला के एक सिरे के एक हाइड्रोजन परमाणु को मेथिल समूह—C(H)(H)—H के द्वारा प्रतिस्थापित करके प्राप्त किया जा सकता है। प्रोपेन के सूत्र में CH_2 जोड़ देने से इसका सूत्र प्राप्त होता है। ऐसे हाइड्रोकार्बन जिनमें कार्बन परमाणुओं की श्रृंखलायें लम्बी होती जाती हैं, **सामान्य पैरैफिन** कहलाते हैं।

पैरैफिन श्रेणी के हल्के सदस्य गैस रूप में होते हैं, माध्यमिक सदस्य द्रव रूप में तथा भारी सदस्य ठोस पदार्थ होते हैं। पेट्रोलियम ईथर के सामान्य नाम से पेंटेन-हेक्सेन-हेप्टेन

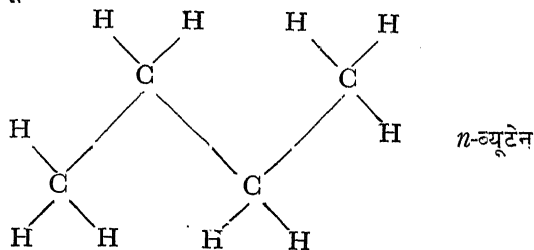
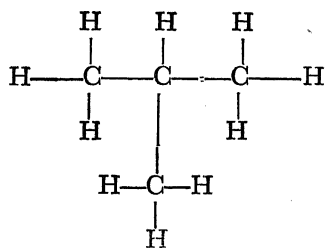
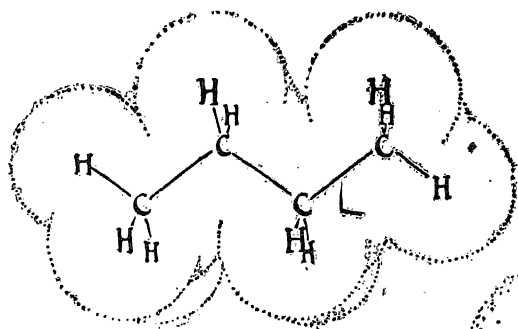
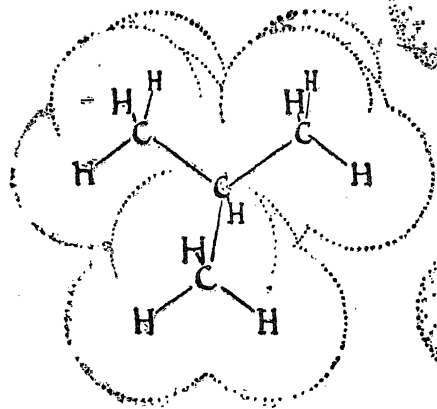
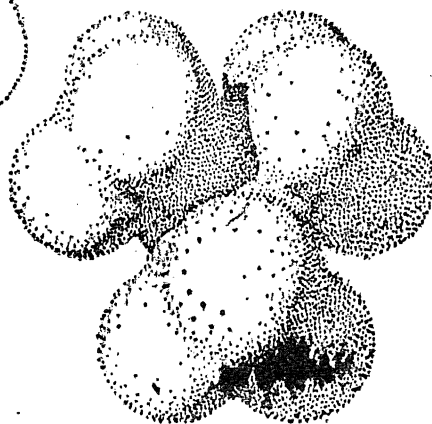
मिश्रण का बोध होता है और यह विलायक के रूप में तथा निर्जल धुलाई में प्रयुक्त होता है। गैसोलीन हेप्टेन से लेकर नोनेन तक का मिश्रण (C_7H_{16} से C_9H_{20}) होता है और **केरोसीन** डेकेन से हेक्साडेकेन ($C_{10}H_{22}$ से $C_{16}H_{34}$) तक का मिश्रण। **भारी फुएल तल** पैरैफिनों का मिश्रण होता है जिसके प्रत्येक अणु में बीस या इससे अधिक कार्बन परमाणु होते हैं। **स्नेहक तैल** पेट्रोलियम जेली (वैसेलीन) तथा **ठोस पैरैफिन** और वहत् पैरैफिन अणुओं के मिश्रण हैं।

सारणी 7–1

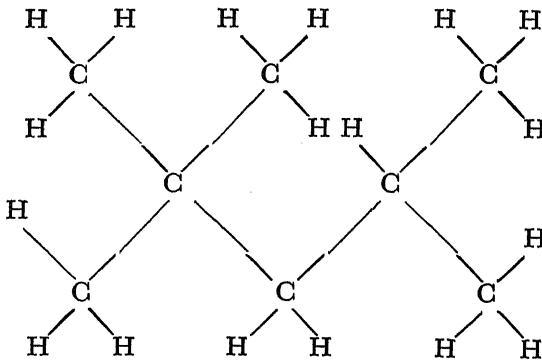
सामान्य पैरैफिन हाइड्रोकार्बनों के कतिपय भौतिक गुणधर्म

पदार्थ	सूत्र	गलनांक	क्वथनांक	द्रव का घनत्व
मेथेन	CH_4	--183° से०	−161° से०	0.54 ग्रा०/मिली०
एथेन	C_2H_6	--172	−88	0.55
प्रोपेन	C_3H_8	--190	−45	0.58
ब्यूटेन	C_4H_{10}	--135	−1	0.60
पेंटेन	C_5H_{12}	--130	36	0.63
हेक्सेन	C_6H_{14}	--95	69	0.66
हेप्टेन	C_7H_{16}	--91	98	0.68
आक्टेन	C_8H_{18}	--57	126	0.70
नोनेन	C_9H_{20}	--54	151	0.72
डेकेन	$C_{10}H_{22}$	--30	174	0.73
पेंटाडेकेन	$C_{15}H_{32}$	10	271	0.77
आइकोसेन	$C_{50}H_{42}$	38		0.78
ट्राइकोंटेन	$C_{30}H_{62}$	70		0.79

समअवयवता

पैरैफिन श्रेणी में समअवयवता का गुण ब्यूटन में सर्वप्रथम प्रदर्शित होता है। समान संघटन किन्तु भिन्न गुणधर्मों वाले दो या अधिक यौगिक पदार्थों की उपस्थिति **समअवयवता** कहलाती है। (यह प्राथमिक पदार्थों की अपररूपता के ही सदृश है, अनुभाग 6.10)। गुणधर्मों में इस अन्तर का कारण सामान्यतः अणु की संरचना में अन्तर का होना है अर्थात् जिस प्रकार से परमाणु परस्पर बन्धित हैं, यह उस पर निर्भर है। ब्यूटेन के दो समअवयवी हैं—**सामान्य ब्यूटेन** (n-ब्यूटेन) तथा **आइसो ब्यूटेन**। इन पदार्थों की संरचनायें चित्र 7.11 में प्रदर्शित संरचनाओं की भाँति हैं। सामान्य ब्यूटेन में "ऋजु-श्रृंखला" (वास्तव मे कार्बन परमाणु की चतुष्फलकीय प्रकृति के कारण कार्बन शृंखला टेढ़ी-मेढ़ी होती है) और आइसो-ब्यूटेन में प्रशाखीय-शृंखला।

n-ब्यूटेन

चित्र 7.11 नार्मल ब्यूटेन तथा आइसोब्यूटेन समावयवियों की संरचना।

सामान्य रूप से इन समअवयवियों के गुणधर्म प्रायः एक-समान होते हैं; उदाहरणार्थ इनके गलनांक क्रमशः -135° से० तथा -145° से० हैं।

सामान्य (ऋजु–शृंखलीय) हाइड्रोकार्बन उच्च संपीडन-गैसोलीन इंजिन में जलाये जाने पर बुरी तरह से "घात" करते हैं जबकि प्रशाखीय हाइड्रोकार्बन अत्यन्त मन्द गति से जलते हैं और घात नहीं करते। **गैसोलीन** की "आक्टेन संख्या" (प्रत्याघात-दर) का मापन n–हेप्टेन तथा अत्यन्त प्रशाखीय आक्टेन (जिसका नाम 2,2,4–त्रि–मेथिल पेंटेन है और जिसका संरचना सूत्र निम्न प्रकार है) के मिश्रण से तुलना करके किया जाता है।

2,2,4 त्रि-मेथिल पेंटेन

यह आक्टेन संख्या मिश्रण में इस आक्टेन का ही प्रतिशतत्व प्रदर्शित करती है जिसमें परीक्षा किये जाने वाले गैसोलीन के ही तुल्य घात करने के गुणधर्म होते हैं।

गैसोलीन में टेट्राएथिलीन लेड, $Pb(C_2H_5)_4$ का प्रचुर उपयोग प्रत्याघातक के रूप में होता है। जिस गैसोलीन में यह वर्तमान रहता है उसे **एथिल गैस** कहते हैं।

कार्बनिक यौगिकों के नाम

कार्बनिक यौगिकों के नामकरण के लिये रसायनज्ञों ने एक अत्यन्त जटिल प्रणाली विकसित की है। सामान्य रसायन के छात्र को इस प्रणाली के कुछ ही अंश जानने की आवश्यकता होती है।

सरलतर पदार्थों के लिये सामान्य रूप से विशिष्ट नाम हैं, उदाहरणार्थ, मेथेन, एथेन, प्रोपेन, ब्युटेन। पेंटेन से आगे पैरैफिनों के नाम कार्बन परमाणुओं की संख्या के द्योतक हैं (सारणी 7.1) और इन संख्याओं के लिये ग्रीक भाषा के उपसर्ग प्रयुक्त होते हैं।

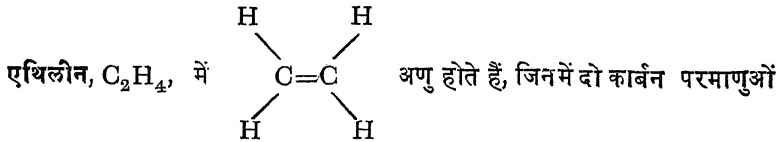
पैरैफिन में से एक हाइड्रोजन परमाणु विलग कर देने से जो समूह प्राप्त होता है। उसका नामकरण पैरैफिन नाम के अन्त्य–**एन** को हटाकर–**इल** प्रत्यय लगाकर किया जाता है। इस प्रकार से–CH_3 मेथिल समूह है,—C_2H_5 एथिल समूह तथा अन्य इसी प्रकार से होंगे।

नामकरण पद्धति के अनुसार प्रशाखीय हाइड्रोकार्बन का नाम, उसमें कार्बन परमाणुओं की सबसे लम्बी शृंखला के अनुसार होता है। कार्बन परमाणुओं को एक सिरे से क्रमांकित कर दिया जाता है (1,2,3—), और फिर हाइड्रोजन के स्थान पर उनसे संलग्न समूहों को निर्देशित कर दिया जाता है। उदाहरणार्थ, (समअवयवता की विवेचना में) उपर्युक्त आइसो ब्यूटेन को 2–मेथिल–प्रोपेन कहा जा सकता है। एक दूसरा उदाहरण 2,2,4 त्रि–

मेथिलपेंटेन का है जिसका संरचना सूत्र गैसोलीन इंजनों के घात की विवेचना करते समय दिया जा चुका है।

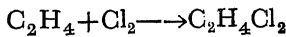
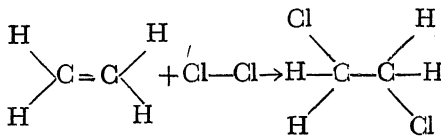
7-7 द्विगुण बन्ध तथा त्रिगुण बन्ध वाले हाइड्रोकार्बन

एथिलीन, C_2H_4, में

$$\begin{matrix} H & & H \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & C{=}C & \\ & \diagup\;\diagdown & \\ H & & H \end{matrix}$$

अणु होते हैं, जिनमें दो कार्बन परमाणुओं के मध्य एक द्विगुण बन्ध होता है। यह द्विगुण बन्ध इस अणु को पैरैफिनों की अपेक्षा अत्यधिक रासायनिक क्रियाशीलता प्रदान करता है। उदाहरणार्थ, एक ओर जहाँ क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन पैरैफिन-हाइड्रोकार्बनों पर सरलता से आक्रमण नहीं कर पाते वहीं वे एथिलीन से सरलतापूर्वक अभिक्रिया करते हैं। कमरे के ताप पर अन्धकार में क्लोरीन तथा एथिलीन के मिश्रण के मध्य सरलता से अभिक्रिया होती है किन्तु प्रकाश में यही अभिक्रिया विस्फोट के रूप में तीव्रता पूर्वक होती है और द्वि-क्लोरोएथेन, $C_2H_4Cl_2$, नामक पदार्थ बनाता है

$$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2$$

अथवा

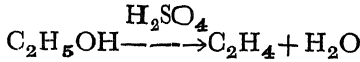
$$\begin{matrix} H & & H \\ & \rangle C{=}C \langle & \\ H & & H \end{matrix} + Cl{-}Cl \rightarrow H{-}\overset{\displaystyle Cl}{\underset{\displaystyle H}{C}}{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Cl}{C}}{-}H$$

इस अभिक्रिया की अवधि में दो कार्बन परमाणुओं के मध्य स्थित द्विगुण बन्ध ने एकाकी बन्ध का रूप धारण कर लिया और दो क्लोरीन परमाणुओं के बीच का एकाकी बन्ध टूट गया है। क्लोरीन परमाणु और कार्बन परमाणु के मध्य दो नये एकाकी बन्ध निर्मित हुये हैं।

इस प्रकार की अभिक्रिया **योगशील अभिक्रिया** कहलाती है। योगशील अभिक्रिया वह अभिक्रिया है जिसमें किसी द्विगुणबन्धी अणु में एक अणु के योजित होने से द्विगुण बन्ध एकाकी बन्ध में परिवर्तित हो जाय।

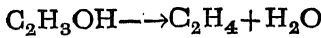
अन्य पदार्थों के साथ सरलतापूर्वक संयोग करने (यथा हैलोजेन के साथ) के कारण एथिलीन तथा सम्बद्ध हाइड्रोकार्बन **असंतृप्त** कहलाते हैं। एथिलीन हाइड्रोकार्बन की उस सजातीय-श्रेणी का प्रथम सदस्य है जिसे एथिलीन श्रेणी कहते हैं।

एथिलीन रंगविहीन गैस है (क्वथनांक–104° से०) जिसमें मीठी गन्ध होती है। इसे हम प्रयोगशाला में एथिल ऐलकोहल, C_2H_5OH, तथा सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल को किसी उत्प्रेरक की उपस्थिति (यथा सिलिका) में गरम करके प्राप्त कर सकते हैं। सान्द्र

सल्फ्यूरिक अम्ल एक सशक्त निजलीकारक है अतः यह जल को ऐलकोहल अणु से विलग कर देता है।

$$C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_4 + H_2O$$

इस समीकरण में तीर के ऊपर H_2SO_4 सूत्र यह दिखलाने के लिये लिखा जाता है कि इस अभिक्रिया के होने में सल्फ्यूरिक अम्ल की आवश्यकता पड़ती है।

व्यावसायिक रूप में एथिलीन का निर्माण ऐलकोहल बाष्प को उत्प्रेरक (ऐल्यूमिनियम आक्साइड) के ऊपर लगभग 400° से० पर प्रवाहित करके किया जाता है। यह अभिक्रिया ऊष्माशोषी* है अतः जब अभिक्रिया होती है तो अल्प मात्रा में ऊष्मा अवशोषित होती है।

$$C_2H_3OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$$

अभिकारकों के गरम किये जाने पर ऊष्माशोषी रासायनिक अभिक्रियाओं को प्रोत्साहन मिलता है।

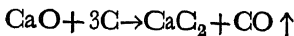
एथिलीन का विशेष गुण यह है कि इससे कच्चे फल पक जाते हैं अतः व्यापारिक रूप में इसी कार्य के लिये इसका उपयोग होता है। यह निश्चेतक के रूप में भी प्रयुक्त होती है।

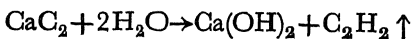
ऐसीटिलीन

इसका संरचना सूत्र H—C≡C—H है और यह त्रिगुण बन्धों वाले हाइड्रोकार्बनों की सजातीय श्रेणी का प्रथम सदस्य है। ऐसीटिलीन के अतिरिक्त इन पदार्थों में से किसी का भी बहुविधि उपयोग दूसरे रसायनों के निर्माण के अतिरिक्त नहीं हो सका।

ऐसीटिलीन लहसुन जैसी विशिष्ट गन्ध वाली रंगविहीन गैस (क्वथनांक −84° से०) है। यदि विशुद्ध दशा में इसे संपीडित किया जाता है तो विस्फोट हो सकता है अतः इसे ऐसीटोन में विलयन के रूप में दाब में रखते हैं। आक्सि-ऐसीटिलीन टार्च तथा ऐसीटिलीन लैम्प में यह ईंधन की भाँति प्रयुक्त होती है। यह अन्य रसायनों के निर्माण करने में प्रारम्भिक सामग्री के रूप में भी प्रयुक्त होती है।

ऐसीटिलीन बनाने का सबसे सरल उपाय कैल्सियम कार्बाइड (कैल्सियम ऐसीटिलाइड, CaC_2) से है। चूने (कैल्सियम आक्साइड, CaO) तथा कोक को विद्युत् भट्टी में गरम करके कैल्सियम कार्बाइड प्राप्त किया जाता है।

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO \uparrow$$

कैल्सियम कार्बाइड भूरा पदार्थ है जो जल के साथ तीव्रता से अभिक्रिया करके कैल्सियम हाइड्रोक्साइड तथा ऐसीटिलीन बनाता है

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 \uparrow$$

कैल्सियम कार्बाइड तथा अन्य कार्बाइडों में समान सूत्र एवं गुणधर्म का होना यह प्रदर्शित करता है कि ऐसीटिलीन एक अम्ल है जिसमें दो प्रतिस्थापनीय हाइड्रोजन वर्तमान

*वे अभिक्रियायें जिनमें ऊर्जा निस्सृत होती है, ऊष्माक्षेपी कहलाती हैं।

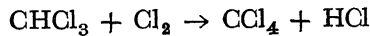
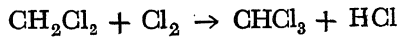
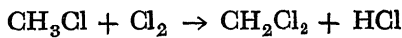
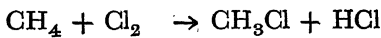
हैं। किन्तु यह अत्यन्त क्षीण अम्ल है और जल में बने हुये इसके विलयन में अम्लीय स्वाद नहीं होता। कैल्सियम कार्बाइड क्रिस्टल आयनिक होता है, इसकी संरचना सोडियम क्लोराइड के सदृश होती है (चत्र 4.6) जिसमें सोडियम आयनों के स्थान पर कैल्सियम आयन Ca^{++}, तथा क्लोराइड आयनों के स्थान पर ऐसीटिलीन आयन, C_2^{--} होते हैं।

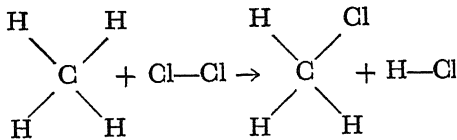
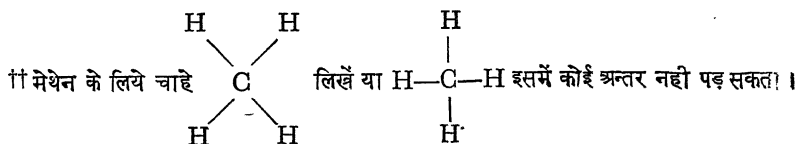
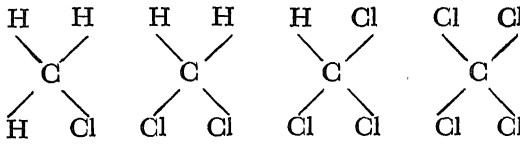
ऐसीटिलीन तथा कार्बन-कार्बन त्रिगुण बन्ध वाले अन्य पदार्थ अत्यन्त क्रियाशील होते हैं। ये क्लोरीन तथा अन्य अभिकर्मकों के साथ सरलतापूर्वक योगशील अभिक्रियायें करते हैं और असंतृप्त पदार्थों के रूप में वर्गीकृत किये जाते हैं।

7-8 कतिपय अन्य कार्बनिक यौगिक

क्लोरोमेथेन

मेथेन तथा अन्य पैरैफिनें क्लोरीन तथा ब्रोमीन के साथ सूर्य के प्रकाश में अनुप्रभावित करने अथवा उच्च ताप तक गरम किये जाने पर अभिक्रिया करती हैं। यदि मेथेन तथा क्लोरीन के मिश्रण को 300° से० तक गरम की गई एक नली में से होकर प्रवाहित किया जाय जिसमें उत्प्ररक (ऐल्यूमिनियम क्लोराइड तथा मृदा मिश्रण) भरा हो, तो निम्न अभिक्रियायें होंगी :*

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

इनमें से प्रत्येक अभिक्रिया में एक क्लोरीन अणु, जिसका संरचना सूत्र Cl—Cl है, दो क्लोरीन परमाणुओं में विभाजित हो जाता है। एक क्लोरीन परमाणु कार्बन से बन्धित हाइड्रोजन परमाणु का स्थान ग्रहण कर लेता है और दूसरा विस्थापित हाइड्रोजन से संयोग करके एक अणु हाइड्रोजन क्लोराइड, H—Cl बनाता है। संरचना सूत्रों का प्रयोग करते हुये प्रथम अभिक्रिया को हम पुनः इस प्रकार लिख सकते हैं††:

$$\begin{matrix} H & & H \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C & \\ & \diagup \; \diagdown & \\ H & & H \end{matrix} + Cl—Cl \rightarrow \begin{matrix} H & & Cl \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C & \\ & \diagup \; \diagdown & \\ H & & H \end{matrix} + H—Cl$$

*गैस मिश्रण में मेथेन तथा क्लोरीन के अनुपात को परिवर्तित करके इन चार अभिक्रियाफलों की सापेक्ष मात्राओं को परिवर्तित किया जा सकता है।

मेथेन के चारों व्युत्पन्न जो क्लोरोमेथेन कहलाते हैं, उनके पृथक-पृथक निम्न नाम हैं :

इन चार प्रकार की रासायनिक अभिक्रियाओं के समान अभिक्रियायें **प्रतिस्थापन अभिक्रियायें** कहलाती हैं।

किसी अणु के एक परमाणु या परमाणुओं के समूह का अन्य परमाणु या परमाणुओं के समूह द्वारा प्रतिस्थापन **प्रतिस्थापन अभिक्रिया** कहलाती है। प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं एवं योगशील अभिक्रियाओं (अनुभाग 7.7) का अत्यधिक प्रयोग प्रयोगात्मक कार्बनिक में होता है।

क्लोरोमेथेनों के कतिपय भौतिक **गुणधर्मों** को सारणी 7.2 में दिया जा रहा है। ये चारों रंगविहीन हैं, इनमें विशिष्ट गंध होती है और इनके क्वथनांक निम्न होते हैं जिनमें अणु में क्लोरीन परमाणुओं की संख्या बढ़ने के साथ ही वृद्धि होती जाती है। ये क्लोरोमेथेन जल में आयनित नहीं होते।

क्लोरोफार्म एवं कार्बन टेट्राक्लोराइड का उपयोग विलायकों के रूप में होता है। कार्बन ट्रेटाक्लोराइड निर्जल धुलाई में प्रयुक्त होता है। क्लोरोफार्म सामान्य निश्चेतक के रूप में भी काम आता है। कार्बन ट्रेटाक्लोराइड का प्रयोग करते समय यह ध्यान रखना चाहिये कि इसकी बाष्प साँस से भीतर न चली जाय, क्योंकि यह यकृत को क्षति पहुँचाती है।

सारणी 7-2

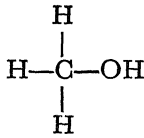
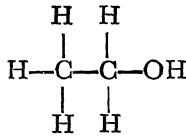
क्लोरोमेथेनों के कतिपय भौतिक गुणधर्म

पदार्थ	सूत्र	गलनांक	घनत्व	द्रव का घनत्व
मेथिलक्लोराइड	CH_3Cl	-98° से०	-24° से०	0.92 ग्राम०/ली०
द्विक्लोरोमेथेन	CH_2Cl_2	−97	40	1.34
क्लोरोफार्म	$CHCl_3$	−64	61	1.49
कार्बन टेट्राक्लोराइड	CCl_4	−23	77	1.60

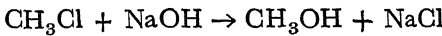
मेथिल ऐलकोहल तथा एथिल ऐलकोहल

हाइड्रोकार्बन के एक हाइड्रोजन परमाणु को हाइड्रोक्सिल समूह, −OH, द्वारा प्रतिस्थापित करके **ऐलकोहल** प्राप्त किया जाता है। इस प्रकार मेथेन, CH_4, से मेथिल ऐलकोहल, तथा ऐथेन, C_2H6, से ऐथिल ऐलकोहल, C_2H_5OH प्राप्त होता है।

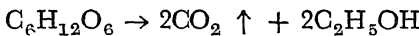
ऐलकोहल के नामों को प्रायः '**ऑल**' अन्त्य द्वारा प्रदर्शित किया जाता है, जैसे कि मेथिल ऐलकोहल को **मेथैनॉल** तथा एथिल ऐलकोहल को **एथेनॉल** कहते हैं। इनके संरचना सूत्र निम्न प्रकार है :—

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & | & & \\ H & - & C & - & OH \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & OH \\ & & | & & | & & \\ & & H & & H & & \end{array}$$

मेथिल ऐलकोहल　　　　एथिल ऐलकोहल

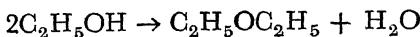
मेथेन से मेथिल ऐलकोहल बनाने के लिये पहले मेथेन को क्लोरीन से उपचारित करके मेथिल क्लोराइड में परिवर्तित कर लेते हैं, जैसा कि ऊपर वर्णन हो चुका है, और तब मेथिल क्लोराइड को सोडियम हाइड्रोक्साइड से प्रतिकृत करके मेथिल ऐलकोहल में—

$$CH_3Cl + NaOH \rightarrow CH_3OH + NaCl$$

मेथिल ऐलकोहल काष्ठ के भंजक आसवन से तैयार किया जाता है अतः कभी-कभी इसे **काष्ठज ऐलेकोहल** भी कहते हैं। यह विषैला पदार्थ है। इसके पीने से अंधता और मृत्यु भी हो सकती है। यह विलायक के रूप में तथा अन्य कार्बनिक यौगिकों की तैयारी में काम आता है।

एथिल ऐलकोहल बनाने की सबसे महत्वपूर्ण विधि खमीर द्वारा शर्कराओं का किण्वनीकरण है। इस कार्य के लिये अन्न तथा शीरे को सामान्य कच्चे माल के रूप में प्रयुक्त किया जा सकता है। खमीर एक किण्वज उत्पन्न करता है जो किण्वन-अभिक्रिया को उत्प्रेरित करता है। निम्न समीकरण में $C_6H_{12}O_6$ ग्लूकोस का सूत्र है, जो एक शर्करा है (इसे डेक्स्ट्रोस तथा अंगूरी शर्करा भी कहते हैं, देखिये अध्याय 30) :

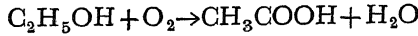
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 \uparrow + 2C_2H_5OH$$

एथिल ऐलकोहल एक रंगविहीन द्रव है जिसमें विशिष्ट गंध होती है (गलनांक— —117° से० तथा क्वथनांक 79° से०)। यह ईंधन के रूप में, विलायक के रूप में तथा अन्य यौगिकों के बनाते समय प्रारम्भिक पदार्थ के रूप में प्रयुक्त होता है। यवसुरा में 3-5% ऐलकोहल, मदिरा में सामान्यतः 10-12% ऐलकोहल तथा व्हिस्की, ब्रांडी और जिन जैसे आसवित पेयों में 40-50% ऐलकोहल रहता है।

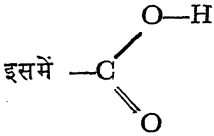
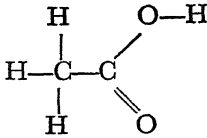
ईथर वे यौगिक हैं जो दो ऐलकोहल अणुओं की अभिक्रिया से, जल के विलोपन द्वारा प्राप्त होते हैं। सबसे प्रमुख ईथर **द्वि एथिल ईथर** (सामान्य ईथर), $(C_2H_5)_2O$ है। इसे एथिल ऐलकोहल पर सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा प्राप्त किया जाता है जिसमें सल्फ्यूरिक अम्ल निर्जलीकारक का कार्य करता है।

$$2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

यह सामान्य निश्चेतक एवं विलायक की भाँति प्रयुक्त होता है।

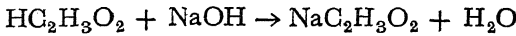
कार्बनिक अम्ल

वायु के आक्सिजन के द्वारा एथिल ऐलकोहल को ऐसीटिक अम्ल, $HC_2H_3O_2$ या CH_3COOH में आक्सीकृत किया जा सकता है :

$$C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$

यह अभिक्रिया प्रकृति में सरलतापूर्वक सम्पन्न होती है। यदि एथिल ऐलकोहल युत मदिरा को एक खुले पात्र में रहने दिया जाय तो इसमें ऐसीटिक-अम्ल-किण्वन होता है और यह उपर्युक्त अभिक्रिया के अनुसार सिरके में परिवर्तित हो जाती है। यह परिवर्तन सूक्ष्म जीवाणुओं द्वारा किया जाता है जो किण्वज उत्पन्न करके अभिक्रिया को उत्प्रेरित करते हैं।

ऐसीटिक अम्ल का निम्न सरचना सूत्र है

इसमें —C(=O)—O—H समूह होता है जिसे **कार्बोक्सिल समूह** कहते हैं। इसी समूह के कारण कार्बनिक अम्लों में अम्लीय गुणधर्म पाये जाते हैं।

ऐसीटिक अम्ल का गलनांक 17° से० है और क्वथनांक 118° से०। यह जल तथा ऐलकोहल में विलेय है। इसके अणु में एक ऐसा हाइड्रोजन परमाणु होता है जो जल में आयनित होकर ऐसीटेट आयन, $C_2H_3O_2^-$ उत्पन्न करता है। यह अम्ल समाधारों के साथ अभिक्रिया करके लवण बनाता है। इसका उदाहरण सोडियम ऐसीटेट $NaC_2H_3O_2$ है जो एक श्वेत ठोस है

$$HC_2H_3O_2 + NaOH \rightarrow NaC_2H_3O_2 + H_2O$$

कार्बनिक पदार्थों की रासायनिक अभिक्रियायें

उपर्युक्त अनुच्छेदों में हमने मेथेन एवं एथेन के उन व्युत्पन्नों की चर्चा की है जिनमें हाइड्रोजन परमाणु, एक क्लोरीन परमाणु, —Cl एक हाइड्रोक्सिल समूह, —OH या एक कार्बोक्सिल समूह, —COOH द्वारा प्रतिस्थापित होता है। ऐसे कई अन्य समूह हैं जो हाइड्रोजन परमाणु को प्रतिस्थापित करके दूसरी वस्तुयें बना सकते हैं।

सामान्य रीति से जो रासायनिक अभिक्रियायें मेथेन को उसके व्युत्पन्नों में परिणत करने में व्यवहृत की जाती हैं वे अन्य हाइड्रोकार्बनों में भी प्रयुक्त हो सकती हैं। कोई रसायनज्ञ रासायनिक विश्लेषण एवं नवीन पदार्थ की अभिक्रियाओं का अध्ययन करके उनके सूत्र ज्ञात कर सकता है। उदाहरणार्थ, यदि किसी पदार्थ में केवल कार्बन, हाइड्रोजन तथा आक्सिजन हों और उसके गुणधर्म ऐसीटिक अम्ल की भाँति अम्लीय हों, (जल में इनका विलयन नीले लिटमस को लाल कर देता हो, तथा यह सोडियम हाइड्रोक्साइड के साथ लवण बनाता हो), तो कोई भी रसायनज्ञ यह कल्पना कर लेता है कि इसमें कार्बोक्सिल समूह—COOH वर्तमान है। विशिष्ट अभिक्रियाओं के प्रयोग द्वारा अणु में विभिन्न समूहों की पहचान करना कार्बनिक रसायन का एक विशिष्ट अंग बन चुका है।

अभ्यास

7.8 एथेन तथा क्लोरीन की अभिक्रिया द्वारा मोनोक्लोरो एथेन (C_2H_5Cl, जिसे एथिल क्लोराइड भी कहते हैं जो एक रंगविहीन गैस है, जिसका क्वथनांक 12° से० है) बनने का समीकरण लिखिये। इसका संरचना सूत्र क्या है? क्या C_2H_5Cl के एक से अधिक समअवयवी हो सकते हैं? (उत्तर–नहीं)

7.9 मोनोक्लोरो एथेन से द्विक्लोरो एथेन बनने का समीकरण लिखिये। द्विक्लोरो एथेन के कितने समअवयवी हो सकते हैं? (उत्तर–दो)। उनके संरचना सूत्र क्या हैं?

7.10 मोनोक्लोरो एथेन तथा सोडियम हाइड्रोक्साइड की अभिक्रिया से क्या बन सकता है? इस अभिक्रिया का समीकरण लिखिये।

7.11 एथिलीन के साथ क्लोरीन के संयोग की अभिक्रिया का समीकरण, संरचना सूत्र को प्रदर्शित करते हुये, लिखिये। इस अभिक्रियाफल के कितने समअवयवी प्राप्त हो सकते हैं?

7.12 मेथेन, एथेन, प्रोपेन, नार्मल ब्यूटेन तथा आइसो-ब्यूटेन के संरचना सूत्र लिखिये। इनमें से प्रत्येक पदार्थ के दहन होने (वायु की आविसजन के साथ) के समीकरण लिखिये।

7.13 द्विमेथिल ईथर का संरचना सूत्र क्या है? मेथिल ऐलकोहल तथा सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल से इसके तैयार किये जाने का समीकरण लिखिये।

7.14 C_3H_8O यौगिक का, जिसका नाम मेथिल ऐथिल ईथर है, सरचना सूत्र क्या होगा?

7.15 1,2–द्विक्लोरो एथेन नाम द्विक्लोरो एथेन के उस समअवयवी के लिये प्रयुक्त होता है जिसमें दोनों क्लोरीन परमाणु विभिन्न कार्बन परमाणुओं से बँधे होते हैं (1,2—संख्यायें श्रृंखला के क्रमागत कार्बन परमाणुओं के लिये प्रयुक्त हुई हैं)। सोडियम हाइड्रोक्साइड की अधिक मात्रा के साथ इस पदार्थ की अभिक्रिया का समीकरण लिखिये। (अभिक्रिया फल एथिलीन ग्लाइकॉल होगा जो आटोमोबाइल विकिरक में प्रतिहिमकारी की भाँति प्रयुक्त होता है)।

7.16 कार्बोक्सिलिक अम्लों की श्रेणी का प्रथम सदस्य फार्मिक अम्ल, HCOOH है (चींटियों के आसवन द्वारा इसे प्राप्त कर सकते हैं और इसका नाम भी लैटिन शब्द से आया है जिसका अर्थ चींटी है)। मेथिल ऐलकोहल के आक्सीकरण द्वारा फार्मिक अम्ल बनाने का समीकरण लिखिये।

7-9 प्रकृति में कार्बन चक्र

वायुमण्डल में प्राय: 0.03% कार्बन डाइ आक्साइड है। इसके अतिरिक्त वायुमण्डल में प्रत्येक क्षण अधिकाधिक कार्बन डाइ आक्साइड मिलती रहती है—सभी प्राणी श्वास से कार्बन डाइ आक्साइड बाहर निकालते हैं। उनके ऊतकों में कार्बन यौगिकों के अक्सीकरण द्वारा ही यह कार्बन डाइ आक्साइड उत्पन्न होती है। लकड़ी तथा कोयला जलाने एवं वनस्पति तथा जीवों के अवशेषों के मन्द-मन्द क्षय से भी कार्बन डाइ आक्साइड प्राप्त होती रहती है। यदि वायुमण्डल से कार्बन डाइ आक्साइड का अपहरण करने की कोई विधि न होती तो कालान्तर में वायुमण्डल का संघटन इस प्रकार का हो जाता कि पृथ्वी पर जीवन दूभर हो जाता।

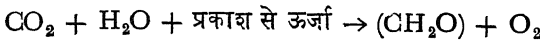
वायुमण्डल से कार्बन डाइ आक्साइड के अपहरण की प्रक्रिया कार्यशील रहती है और यह प्रक्रिया है पौधों द्वारा कार्बन डाइ आक्साइड का सदुपयोग। पृथ्वी पर इतनी मात्रा में वनस्पति जीवन उपलब्ध है जिससे ऐसी स्थायी दशा प्राप्त हो चुकी है जिसमें वायुमण्डल की कार्बन डाइ आक्साइड करोड़ों वर्षों से प्राय: स्थिर सी चली आ रही है। पौधों एवं पशुओं के सहयोग से ही प्रकृति में "**कार्बन चक्र**" स्थापित हो सका है।

पौधों द्वारा वायु से कार्बन डाइ आक्साइड ग्रहण कर ली जाती है जो कार्बन (कार्बोहाइड्रेट के रूप में, जो हाइड्रोजन तथा आक्सीजन के साथ कार्बन के यौगिक हैं और जिनमें C:H_2O का अनुपात है) तथा मुक्त आक्सिजन में विखण्डित हो जाती है। यह मुक्त आक्सिजन वायु में मिल जाती है। क्षय प्रक्रम में वनस्पतियाँ आक्सीकृत हो जाती हैं और उनका कार्बन, कार्बन डाइ आक्साइड के रूप में, वायुमण्डल में पुन: मिल जाता है। कुछ पौधे पशुओं द्वारा चर लिये जाते हैं और इन पौधों के ऊतकों का कार्बन पशु-ऊतकों के कार्बन में रूपान्तरित होता रहता है। अन्त में पशु-ऊतकों में प्राप्य कार्बन यौगिक आक्सीकृत होकर कार्बन डाइ आक्साइड में परिवर्तित हो जाते हैं जो पशुओं द्वारा सांस से बाहर निकाल दी जाती है या जब पशु मरते हैं तो क्षय के समय आक्सीकरण द्वारा कार्बन डाइ आक्साइड में परिवर्तित होकर अन्त में वायुमण्डल में मिल जाते हैं।

जिस रूप में कार्बन चक्र मनुष्य के लिये सर्वाधिक हितकर है उसमें तीन चरण होते हैं:—

पहले वायुमण्डल की कार्बन डाइ आक्साइड पौधों के ऊतकों में कार्बन यौगिकों में परिणत होती है; तब ये पौधे (या पशु जिन्होंने इन पौधों का भक्षण किया है) मनुष्य द्वारा भोजन के रूप में प्रयुक्त होते हैं और कार्बन यौगिक मानव-ऊतकों के कार्बन यौगिकों में परिणत हो जाते हैं; अन्त में ये कार्बन यौगिक श्वास द्वारा ली गई आक्सिजन से आक्सीकृत होते हैं और जो कार्बन डाइ आक्साइड उत्पन्न होती है वह वायुमण्डल में उच्छ्वास द्वारा बाहर निकाल दी जाती है।

कार्बन डाइ आक्साइड तथा जल को कार्बोहाइड्रेट (सेल्यूलोस, स्टार्च, शकर्रायें) तथा मुक्त आक्सिजन में परिणत करने के लिये ऊर्जा की आवश्यकता होती है। पौधों द्वारा यह ऊर्जा सूर्य के प्रकाश से प्राप्त की जाती है। अभिक्रिया को अग्रसर करने के लिये सूर्य-प्रकाश के सदुपयोग का प्रक्रम **प्रकाश संश्लेषण** कहलाता है।

$$CO_2 + H_2O + \text{प्रकाश से ऊर्जा} \rightarrow (CH_2O) + O_2$$

सूत्र का प्रयोग यह प्रदर्शित करने के लिये किया जाता है कि इस प्रकार से निर्मित कार्बोहाइड्रेट अणु में CH_2O संघटन वाली अनेक इकाइयाँ वर्तमान रहती हैं। ग्लूकोस जो एक शर्करा है उसका सूत्र $C_6H_{12}O_6$ है। पौधों के द्वारा सम्पन्न प्रकाश संश्लेषण की अभिक्रिया सभी रासायनिक अभिक्रियाओं में अतीव महत्वपूर्ण है।

प्रयोगशाला में प्रकाश संश्लेषण अभिक्रिया को सम्पन्न नहीं किया जा सका किन्तु विश्व इतिहास के प्रारम्भकाल में ही प्रकृति ने एक ऐसी विधि ढूँढ निकाली जिसमें एक विशिष्ट और प्रभावशाली उत्प्रेरक कार्य करता है। यह उत्प्रेरक, क्लोरोफिल कहलाता है जो मैगनीशियम आयन युक्त एक संकर पदार्थ है। यह वह हरित पदार्थ है जो पौधों की पत्तियों को हरा रंग प्रदान करता है। क्लोरोफिल हरा होता है क्योंकि यह स्पेक्ट्रम के लाल-नारंगी क्षेत्र में (अनुभाग 28.6) प्रकाश का अवशोषण करता है और हरे प्रकाश को प्रविष्ट होने देता है अथवा उसे परावर्तित कर देता है। अवशोषित प्रकाश की ऊर्जा का उपभोग

रासायनिक अभिक्रिया में होता है जो क्लोरोफिल द्वारा उत्प्रेरित होती है ।* प्रकाश संश्लेषण का यह प्रक्रम वह महत्वपूर्ण साधन है जिसके द्वारा मनुष्य को सूर्य से ऊर्जा उपलब्ध होती है ।

संयुक्त दशा में समुद्रों तथा चट्टानों में कार्बन डाइ आक्साइड की अत्यधिक मात्रा पाई जाती है । समुद्री जल में कुल भार का 0.15% कार्बन डाइ आक्साइड है जो हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन, HCO_3^-, के रूप में पाई जाती है । समुद्री जल में कार्बन डाइ आक्साइड की कुल मात्रा वायुमण्डल में इसकी प्राप्य मात्रा से लगभग 1 हजार गुना अधिक है । कार्बोनेट चट्टानों में, विशेषतया खडिया मिट्टी में भी कार्बन डाइ आक्साइड की प्रभूत मात्रा पाई जाती है । यदि जलवायु में परिवर्तन आ जाय तो हम यह कल्पना कर सकते हैं कि महासागरों तथा चट्टानों से प्रभूत मात्रा में कार्बन डाइ आक्साइड मुक्त हो सकती है और वायु में इसकी सान्द्रता बढ़ सकती है । यह सम्भव है कि कार्बोनीफरस युग में आजकल की अपेक्षा वायुमण्डल में अत्यधिक कार्बन डाइ आक्साइड वर्तमान रही हो जिससे वनस्पति जीवन सम्भव हो सका और कोयले के वृहत् आगार बन पाये ।

इस अध्याय में प्रयुक्त तथ्य, विचार तथा शब्द

कार्बनिक रसायन तथा जैव रसायन ।

कार्बनिक रसायन का संरचना सिद्धान्त । संरचना-सूत्र (संयोजकता बन्ध सूत्र) ।

हीरा, ग्रेफाइट, लकड़ी का कोयला, कोक, कज्जल । हीरे तथा ग्रेफाइट के संरचना-सूत्र । कठोरता; मोज मापक्रम ।

कार्बन मोनोआक्साइड । विष के रूप में इसकी क्रिया—कार्बन मोनोआक्सि हीमोग्लोबिन । इसके उपयोग ।

कार्बन डाइ आक्साइड, इसके उपयोग ।

ईंधन—ऐंथ्रेसाइट कोयला, बिटूमिनी कोयला, कोक, पेट्रोलियम, कोयला गैस, प्राकृतिक गैस, प्रोड्यूसर गैस, जल गैस ।

कार्बोनिक अम्ल तथा कार्बोनेट । कार्बोनेट आयन की संरचना—संस्पंदन सिद्धान्त । कैल्सियम कार्बोनेट–कैल्साइट, संगमरमर, खडिया मिट्टी (चूना पत्थर), एरैगोनाइट ।

बरी का चूना, बुझा चूना, गारा । सोडियम कार्बोनेट (धोने वाला सोडा, साल सोडा, सोडा राख) । सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट (खाने का सोडा, सोडा बाइकार्बोनेट) । बेकिंग चूर्ण । खमीर (यीस्ट) । किण्वज–एक कार्बनिक उत्प्रेरक के रूप में । सोडियम कार्बोनेट बनाने का ऐमोनिया–सोडा प्रक्रम ।

पैरैफिन हाइड्रोकार्बन । मेथेन, एथेन, प्रोपेन, ब्यूटेन— । कार्बनिक यौगिकों की सजातीय श्रेणी । पेट्रोलियम, ईथर, गैसोलीन, मिट्टी का तेल, भारी ईंधन तैल, स्नेहक तैल, पेट्रोलियम जेली, ठोस पैरैफिन ।

समअवयवता । नार्मल ब्यूटेन तथा आइसो ब्यूटेन । अन्तर्दाही इंजिनों का घात । ईंधन की आक्टेन संख्या । टेट्राएथिल लेड, एथिल गैस । अन्य कार्बनिक यौगिक । पैरैफिन की प्रतिस्थापन अभिक्रियायें । मेथिल क्लोराइड, द्विक्लोरोमेथेन, क्लोरोफार्म, कार्बन टेट्रा-

*पौदों से निकाल लेने के बाद क्लोरोफिल क्रियाशील नहीं रह जाता ।

क्लोराइड । मेथिल तथा एथिल ऐलकोहल। किण्वन, शर्करा का एथिल ऐलकोहल में रूपान्तरण । ऐसीटिक अम्ल, सिरका । अन्य कार्बनिक अम्ल—कार्बोक्सिलीय अम्ल । कार्बोक्सिल समूह । कार्बनिक पदार्थों की अभिक्रियायें । प्रकृति में कार्बन-चक्र । प्रकाश-संश्लेषण, क्लोरोफिल ।

अभ्यास

7.17 संघटन, कठोरता, घनत्व, संरचना तथा प्रमुख उपयोगों के अनुसार हीरे तथा ग्रेफाइट की तुलना कीजिये ।

7.18 कार्बन मोनोआक्साइड तथा कार्बन डाइ आक्साइड की तुलना रंग, गंध, जल में विलेयता, शरीर क्रियात्मक सक्रियता, तथा ज्वलनशीलता को दृष्टि में रखते हुये कीजिये ।

7.19 प्रशीतक के रूप में ठोस कार्बन डाइ आक्साइड इतनी क्यों लोकप्रिय है ?

7.20 हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट की अभिक्रिया का समीकरण लिखिये । क्या आपके विचार से भोजन पकाने में बेकिंग चूर्ण के स्थान पर खाने का सोडा तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (दोनों को लोई में पृथक पृथक मिलाने से) का प्रयोग किया जा सकता है ?

7.21 सोडियम कार्बोनेट बनाने के ऐमोनिया-सोडा प्रक्रम के क्रमागत सोपानों की रूप-रेखा बनाइये और अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिये । इसमें कौन कौन से कच्चे माल प्रयुक्त होते हैं ; और कौन से अभिक्रियाफल बनते हैं ?

7.22 योगशील अभिक्रिया का क्या अर्थ है ? प्रतिस्थापन अभिक्रिया क्या है ? ब्रोमीन को एक अभिकारक के रूप में प्रयुक्त करते हुये प्रत्येक का दृष्टान्त समीकरण द्वारा प्रस्तुत कीजिये ।

7.23 गैसोलीन में कौन से प्रमुख पदार्थ होते हैं ?

7.24 पेंटेन, C_5H_{12} के कितने समअवयवी होंगे ? उनके संरचना सूत्र लिखिये ।

7.25 एथिलीन श्रेणी में एथिलीन के पश्चात् प्रोपिलीन, C_3H_6, आता है । इसका संरचना सूत्र क्या होगा ? क्लोरीन के साथ इसकी योगशील-अभिक्रिया का समीकरण, संरचना सूत्रों का प्रयोग करते हुये लिखिये ।

7.26 यदि कमरे के ताप पर अंधकार में एथिलीन को क्लोरीन के साथ अभिक्रिया करने दिया जाय तो अभिक्रियाफल क्या होगा ? उच्च ताप पर क्लोरीन की अधिक मात्रा के साथ क्या बनेगा ? समीकरण लिखिये ।

7.27 टेट्राएथिल लेड का सरचना सूत्र लिखिये ।

7.28 एथिलीन तथा ऐसीटिलीन के प्रमुख उपयोगों का उल्लेख कीजिये ?

7.29 चूने तथा कोक से कैल्सियम कार्बाइड एवं कैल्सियम कार्बाइड तथा जल से ऐसीटिलीन बनाने के समीकरणों को लिखिये ।

7.30 क्लोरीन तथा सोडियम हाइड्रोक्साइड अभिकर्मकों की सहायता से एथेन से एथिल ऐलकोहल बनाने के समीकरणों को लिखिये ।

7.31 ग्लुकोस, $C_6H_{12}O_6$ की किण्वन अभिक्रिया का समीकरण लिखिये ।

7.32 प्रश्न 7.15 में उल्लिखित एथिलीन ग्लाइकॉल को आक्सैलिक अम्ल, $H_2C_2O_4$, में आक्सीकृत किया जा सकता है। आक्सैलिक अम्ल में दो कार्बोक्सिलीय समूह होते हैं। इसका संरचना सूत्र क्या होगा ? यह एक विषैला पदार्थ है जो कुछ पौदों में अल्प मात्रा में पाया जाता है।

7.33 ऐसीटिक किण्वनीकरण का, जिससे मदिरा सिरके में परिवर्तित होती है, समीकरण लिखिये।

7.34 प्रकृति में कार्बन-चक्र को व्यंजित करने वाला एक रेखाचित्र खींचिये।

संदर्भ ग्रंथ : कार्बनिक रसायन पर पुस्तकें

जे० बी० कोनैंट तथा ए० एन० ब्लैट कृत Fundamentals of Organic Chemistry. मैकमिलन कम्पनी, न्यूयार्क, 1950।

एल० एफ० तथा एम० फीज़र कृत Textbook of Organic Chemistry. डी० सी० हीथ कम्पनी, बोस्टन, 1950।

आर० सी० फुसान तथा एच० आर० स्नाइडर कृत Organic Chemistry. जान विले तथा संस, न्यूयार्क, 1954।

एच० जे० ल्यूकास कृत Organic Chemistry, अमेरिकन बुक कम्पनी, न्यूयार्क, 1953।

रोगर, जे० विलियम्स तथा लेविस, एफ० हैच कृत Introduction to Organic Chemistry डी० वान नास्ट्रैंड कम्पनी, न्यूयार्क, 1948।

कार्बनिक रसायन पर अन्य कई अच्छी पुस्तकें प्रकाशित हो चुकी हैं।

खण्ड २

रासायनिक सिन्द्धात के कुछ पक्ष

प्रथम अध्याय में हमने द्रव्य के विभिन्न प्रकारों की विवेचना की--यथा समांग पदार्थ तथा विषमांग पदार्थ, मिश्रण, विलयन तथा विशुद्ध पदार्थ। द्वितीय अध्याय में पदार्थों के गुण-धर्मों एवं उनकी संरचना में परस्पर सम्बन्ध का, विशेषत: परमाणु सिद्धान्त के प्रकाश में, प्रारम्भ किया गया। हमने यह देखा कि क्रिस्टलों के अभिलक्षणिक गुणधर्म उनकी नियमित संरचना के प्रतिफल हैं। ताम्र क्रिस्टल में, जिसकी उदाहरण के रूप में विवेचना की गई, ताम्र के परमाणु एक नियमित त्रिविमीय व्यवस्था के अनुसार पास-पास संकुलित रहते हैं और आयोडीन क्रिस्टल में, जिसका वर्णन आणविक क्रिस्टल के उदाहरण के रूप में किया गया है, अणु होते हैं जिनमें से प्रत्येक में दो आयोडीन परमाणु होते हैं, जो अन्य प्रकार की नियमित व्यवस्था के अनुसार पास-पास संकुलित रहते हैं। यद्यपि द्रव में अणु या परमाणु एक साथ संकुलित रहते हैं किन्तु उनमें कोई नियमित व्यवस्था नहीं देखी जाती और वे एक दूसरे के आसपास गति कर सकते हैं जिससे द्रव प्रवाहित होता है और पात्र के अनुसार आकार धारण कर सकता है। गैस में परमाणु या अणु एक दूसरे से दूर भ्रमण करने के लिये स्वतन्त्र होते हैं जिससे कोई भी गैस प्रसरित होकर पात्र को भर लेती है।

तृतीय अध्याय में संरचना सम्बन्धी अध्ययन को एक पद और आगे, परमाणु की संरचना तक, अग्रसर किया गया था। इसमें उन प्रयोगों का वर्णन प्रस्तुत किया गया जिनके द्वारा यह सिद्ध हो गया कि परमाणु द्रव्य का मूलभूत कण नहीं है, जो अविभाज्य हो किन्तु वह स्वयं सरलतर कणों से निर्मित है—प्रत्येक परमाणु में धन विद्युत् आवेश युक्त एक नाभिक रहता है और एक या इससे अधिक इलेक्ट्रान होते हैं जिनमें ऋण विद्युत् आवेश रहता है। ऐसे परमाणु ज्ञात हुये हैं जिनके नाभिक में धन विद्युत् आवेश की एक इकाई (हाइड्रोजन), दो इकाइयाँ (हीलियम)—अनवरत रूप से, 100 इकाइयाँ (सेंचूरियम) तक होती हैं। नाभिक में विद्युत् आवेश की संख्या को उस परमाणु की **परमाणु-संख्या** कहते हैं। नाभिक की संरचना की भी विवेचना की गई—प्रत्येक नाभिक प्रोटानों तथा न्यूट्रानों से (प्रोटान को छोड़कर) निर्मित कहा जा सकता है। नाभिक में प्रोटानों की संख्या परमाणु की परमाणु संख्या के

बराबर होती है। एक निश्चित परमाणु संख्या वाले सभी परमाणु किसी तत्व की रचना करते हैं। इस प्रकार कुल 100 तत्व ज्ञात हैं।

केवल एक ही तत्व के परमाणुओं से निर्मित पदार्थ **को प्राथमिक पदार्थ** कहते हैं और एक निश्चित समानुपात में दो या दो से अधिक तत्वों के परमाणुओं से बने पदार्थ को **यौगिक**। तत्वों तथा यौगिकों की प्रकृति से सम्बन्धित विवेचना अध्याय 4 में दी जा चुकी है।

इन 100 तत्वों में गुणधर्मों के अनुसार परस्पर पर्याप्त विभिन्नता पाई जाती है और यदि उन्हें प्रणालीबद्ध न किया जाय तो उनको जानना और याद रखना दुष्कर हो जाय। सौभाग्य-वश तत्वों के गुणधर्म उनकी परमाणु संख्याओं पर एक प्रणालीबद्ध नियम के अनुसार निर्भर हैं जैसा कि आवर्त सारणी में व्यक्त किया जा चुका है। अध्याय 5, 6 तथा 7 में हमने तत्वों की व्यवस्था. अर्थात् आवर्त सारणी की चर्चा की थी जो आवर्त-नियम के अनुरूप है और साथ ही हमने अन्य अनेक सामान्यतर तत्वों एवं उनके यौगिकों के गुणधर्मों की विवेचना आवर्तसारणी से सम्बन्धित करते हुये प्रस्तुत की थी। संयोजकता की धारणा का जो एक महत्वपूर्ण धारणा है, भी संक्षेप में वर्णन किया जा चुका है। आवर्तसारणी में किसी तत्व की स्थिति पर संयोजकता की निर्भरता से रसायन के तथ्यों को क्रमबद्ध करने में आवर्त नियम की महत्ता का एक अच्छा दृष्टान्त मिलता है।

अब हम रासायनिक सिद्धान्त के अधिकाधिक अध्ययन प्रस्तुत करने की स्थिति में हैं फलतः पाँच अध्यायों में इस सिद्धान्त को प्रस्तुत किया जावेगा। पूर्ववर्ती अध्यायों से हम यह सीख चुके हैं कि निश्चित समानुपात में विभिन्न तत्वों के परमाणुओं से यौगिकों का निर्माण सम्भव है—उदाहरणार्थ, जल में अणु होते हैं जो दो हाइड्रोजन परमाणुओं तथा एक आक्सिजन परमाणु के संयोग से बनते हैं। अध्याय 8 में रसायन का यह भारात्मक पक्ष अर्थात् रासायनिक अभिक्रियाओं में भार सम्बन्ध, वर्णित है। इसके पश्चात् अध्याय 9 में गैसों के गुणधर्मों पर रासायनिक अभिक्रियाओं तथा पदार्थों के गुणधर्मों सम्बन्धी भारात्मक विवेचना दी गई है।

अध्याय 10, 11 तथा 12 में संयोजकता की विचारधारा को सम्वर्द्धित किया गया है। यह देखा जाता है कि एक दूसरे से संयोग करने की परमाणुओं की शक्ति उनकी इलेक्ट्रानीय संरचना द्वारा निर्धारित होती है। कतिपय रासायनिक अभिक्रियाओं में एक परमाणु से दूसरे परमाणु में इलेक्ट्रानों का स्थानान्तरण होता है। कुछ ऐसी ही अभिक्रियाओं का वर्णन अध्याय 10 में है जिसमें आयनों, आयनिक संयोजकता एवं विद्युत् अपघटन सम्बन्धी व्याख्या है। अध्याय 11 सह-संयोजकता तथा इलेक्ट्रानीय संरचना से सम्बन्धित है। इसमें दो परमाणुओं के मध्य सहचरित इलेक्ट्रानों वाले अणुओं या क्रिस्टलों की संरचना वर्णित है। अध्याय 12 में आक्सीकरण-अपचयन अभिक्रियाओं के अन्तर्गत उन रासायनिक अभिक्रियाओं की सामान्य विवेचना है जिनमें इलेक्ट्रान स्थानान्तरण होता है।

इस पुस्तक के द्वितीय खण्ड को पढ़ चुकने तथा रासायनिक सिद्धान्तों के भारात्मक एवं परिशुद्ध पहलुओं की जानकारी प्राप्त कर लेने के पश्चात् आप पहले की अपेक्षा रासायनिक पदार्थों के गुणधर्मों और उनकी अभिक्रियाओं का अध्ययन अधिक क्षमतापूर्वक कर सकने में समर्थ हो सकेंगे।

८

रासायनिक अभिक्रियाओं में भार सम्बन्ध

रसायन की प्रत्येक शाखा में रासायनिक अभिक्रियाओं में सन्निहित पदार्थों के भारों के परिकलन करने की आवश्यकता पड़ती रहती है और कभी कभी इस प्रकार की परिकलनायें दैनिक जीवन में अत्यन्त रोचक प्रतीत होती हैं।

ऐसी परिकलनायें भाग लेने वाले परमाणुओं को ध्यान में रख कर तथा उनके परमाणु भारों का प्रयोग करके ही सदैव की जा सकती हैं। इसमें किन्हीं नवीन सिद्धान्तों की आवश्यकता नहीं पड़ती—गणित और बीजगणित का व्यवहार दैनिक जीवन के प्रश्नों से साम्य रखता है। यदि किसी छात्र को कोई कठिनाई हो सकती है तो वह परमाणु तथा अणु जैसी सूक्ष्म वस्तुओं को व्यवहार में लाने में अनभ्यस्त होने की ही होगी।

प्रत्येक प्रश्न, जो आपके समक्ष आवे, उसका विश्लेषण कीजिये, कभी भी इन प्रश्नों को हल करने वाले नियमों को कण्ठाग्र न कीजिये। जब आपको कोई प्रश्न हल करना हो तो पहले उसके विषय में तब तक सोचिये जब तक आपको यह विश्वास न हो जाय कि आप उसे ठीक से समझ गये हैं, ऐसी दशा प्रश्न में आये हुये परमाणुओं के आचरण पर विशेष रूप से विचार कीजिये। इसके पश्चात् परमाणु भारों का प्रयोग करते हुये ऐसा समीकरण सूत्रबद्ध कीजिये जिसमें अज्ञात मात्रायें प्रयुक्त हों और तब उसे हल कीजिये। कभी कभी दिये हुए प्रश्न को कई पदों में हल करने में सुविधा होती है।

8-1 तत्वों के परमाणु भार

रासायनिक अभिक्रियाओं के समस्त भार-सम्बन्ध तत्वों के परमाणुओं के भारों पर निर्भर करते हैं। ये भार (द्रव्यमान या संहति), **परमाणु भार** कहलाते हैं और रसायन के अध्ययन एवं अभ्यास में अत्यन्त महत्वपूर्ण होते हैं।

परमाणु भार का तात्पर्य

कई तत्व स्थायी समस्थानिकों के मिश्रण होते हैं जिससे परमाणु भारों की विवेचना जटिल हो जाती है।

तत्वों के रासायनिक परमाणु भार उनके परमाणुओं के औसत सापेक्ष भार (द्रव्यमान) हैं जिसमें यह औसत प्रत्येक तत्व के सामान्य समस्थानिकीय संघटन का द्योतक है।

परमाणु भारों का आधार आक्सिजन तत्व है जिसके परमाणु भार को स्वेच्छतः 16.00000 स्वीकृत किया गया है। आधार के रूप में आक्सिजन का यह चुनाव रसायनज्ञों की सर्वसम्मति से ही हुआ था क्योंकि यह अधिकांश तत्वों के साथ संयोग कर सकता है जिनके परमाणु भारों को बाद में आक्सिजन यौगिकों के भार सम्बन्धों से प्रयोगात्मक निर्धारणों द्वारा निकाला जा सकता है। 16.00000 का चुनाव इस कारण से किया गया कि इसको प्रमाण मानने से आशातीत संख्या में तत्वों के परमाणु भार पूर्ण संख्या में पाये गये (कार्बन C, 12.011, नाइट्रोजन N, 14.008, सोडियम, Na, 22.997, इत्यादि) और किसी भी तत्व का परमाण भार एक इकाई से कम नहीं उतरा (हाइड्रोजन H, 1.0080, हीलियम, He, 4.003, लिथियम Li, 6.940)। परमाणु भार की इकाई को औसत आक्सिजन परमाणु भार के 1/16 के बराबर परिभाषित किया गया है। किसी तत्व का परमाणु भार उस तत्व के परमाणु का औसत द्रव्यमान है जो इस इकाई में मापा जाता है।

सामान्य हाइड्रोजन में प्रति 5000 हल्के हाइड्रोजन परमाणुओं (भार, 1.0078 इकाई) पर प्रायः एक ड्यूटेरिम परमाणु (भार 2.0143 इकाई) होता है। इस प्रकार हम देखते हैं कि औसत भार में 5000 हल्के परमाणुओं में 1 ड्यूटेरियम परमाणु के होने से 1/5000 या 0.0002 इकाई की वृद्धि होगी फलतः सामान्य हाइड्रोजन का औसत भार या रासायनिक परमाणु भार 1.0078+0.0002=1.0080 होगा।

तत्व के सामान्य समस्थानिकीय संघटन के औसत के रूप में रासायनिक परमाणु भार की परिभाषा करनी तब तक उपयोगी न होगी जब तक कि यह समस्थानिकीय संघटन स्थिर न रहे। वास्तविकता तो यह है कि अधिकांश तत्वों के समस्थानीय संघटन (विभिन्न समस्थानिकों में समानुपात), तत्वों की प्राकृतिक प्राप्ति के अनुसार परमाणु भारों के प्रयोगात्मक निश्चयन की परिशुद्धि के भीतर प्रायः एक से होते हैं। इसका अपवाद सीस है जो कतिपय खनिजों (जिनमें वह थोरियम के रेडियोऐक्टिव अपघटन से उत्पन्न होता है) में पाया जाता है जिनमें इसका परमाणु भार 205.96 है और दूसरे खनिजों (जिनमें यह यूरेनियम से बना है) इसका परमाणु भार 208.0 है। सामान्य गैलेना खनिज, PbS से प्राप्त साधारण सीस का परमाणु भार 207.21 होता है। जितना सीस प्रयुक्त होता है उसका स्रोत गैलेना ही है अतः परमाणु भारों की सारणी में यही मान दिया रहता है।

परमाणु भार मापक्रम का इतिहास

1803 ई० में परमाणु भार की विचारधारा को विकसित करके प्राचीन परमाणविक परिकल्पना को महत्वपूर्ण वैज्ञानिक सिद्धान्त के रूप में प्रस्तुत करने वाले जान डाल्टन ने हाइड्रोजन का मान आधार स्वरूप में १ चुना। बाद में परमाणु-भार के अनेक निश्चयन करने वाले बर्जिलियस ने आक्सिजन के लिये 100 का प्रयोग आधार के रूप में किया परन्तु यह मान्य नहीं हुआ और बेल्जियम के रसायनज्ञ जे० एस० स्टास ने 1850 ई० के पश्चात् किये गये अपने सतर्क कार्य के द्वारा आक्सिजन के लिये, 16 मान चुना जो हाइड्रोजन के मान, 1 के समतुल्य था। सन् 1905 तक यह भलीभाँति ज्ञात हो चुका था कि हाइड्रोजन तथा आक्सिजन के परमाणु भारों के 1:16 अनुपात में, लगभग 1% का अन्तर पड़ता है—जिसे प्रयोगों द्वारा हाइड्रोजन तथा आक्सिजन के संयोग से जल बनने में उनके भारों के अनुपात भार अनुपातों के प्रयोगात्मक मान आक्सिजन के सापेक्ष ही निश्चित किये गये जिनमें, 16, का ही प्रयोग हुआ। इस प्रकार आक्सिजन के लिये आधार रूप में 16.0000 मान लेने पर पुरानी सारणियों में, हाइड्रोजन के अतिरिक्त, किसी प्रकार के परिवर्तन की आवश्यकता नहीं पड़ती।

यह अच्छा ही हुआ कि आधार के रूप में आक्सिजन को ही स्वीकार करने का निर्णय मान्य हुआ क्योंकि कुछ ही वर्ष पूर्व (सन् 1938) अधिक परिशुद्ध प्रयोगात्मक कार्य के फलस्वरूप H : O के परमाणु भारों का अनुपात 1.0078 : 16 से संशोधित करके 1.0080 : 16 कर दिया गया। यदि परमाणु भारों के लिये हाइड्रोजन को आधार स्वरूप प्रयुक्त किया गया होता तो केवल एक हाइड्रोजन के बजाय प्रायः समस्त परमाणु भारों में 0.02% परिवर्तन लाना पड़ता क्योंकि अधिकांश परमाणु भार आक्सिजन की तुलना से निश्चित हुये हैं।

प्राउट की परिकल्पना

एडिनबरा तथा लन्दन के विचारशील कायचिकित्सक तथा रसायनज्ञ विलियम प्राउट ने यह प्रस्तावित किया कि सभी परमाणु हाइड्रोजन से बने हुये हैं और समस्त परमाणु भार हाइड्रोजन के गुणज हैं। उस समय इस परिकल्पना के अनुसार परमाणु भारों के स्थूल मान ही उपलब्ध होने के कारण उनमें कोई असंगति नहीं दिखाई दी और यदि कुछेक में ऐसा हुआ भी तो प्राउट ने उन्हें बहिष्कृत कर दिया। किन्तु जैसे-जैसे अत्यधिक शुद्ध मान प्राप्त होते गये, प्राउट की सरल परिकल्पना में तथ्यों के अनुसार विरोधाभास प्रकट होने लगा—जैसे कि क्लोरीन का परमाणु भार 35.46 तथा बोरन का 10.82।

समस्थानिकों की खोज से प्राउट की परिकल्पना को जीवनदान मिला यथा क्लोरीन में दो प्राकृतिक समस्थानिक पाये गये जिनकी द्रव्यमान संख्यायें 35 तथा 37 हैं, और बोरान में दो समस्थानिक पाये गये जिनकी द्रव्यमान संख्यायें 10 तथा 11 हैं। इनमें से प्रत्येक के परमाणु भार पूर्ण संख्यक हैं और वे ऐसी सापेक्ष मात्रा में विद्यमान हैं कि उनका रासायनिक परमाणु भार निकल आता है। अब यह अनुभव किया जाने लगा है कि प्राउट की परिकल्पना में पर्याप्त सत्य था।

आइंस्टीन का समीकरण और नाभिकों के द्रव्यमान

नाभिकों की सबसे बड़ी विशेषता यह है कि कोई नाभिक जिन प्रोटानों तथा न्यूट्रानों के संयोग से बना होता है, उनके द्रव्यमानों के योग से एक भारी नाभिक का द्रव्यमान कुछ न्यून होता है। इसका कारण यह है कि प्रोटानों तथा न्यूट्रानों के संयोग के समय विकिरण के रूप में पर्याप्त मात्रा में ऊर्जा मुक्त होती है। द्रव्यमान और ऊर्जा का आपेक्षिकता सम्बन्ध (आइंस्टीन का समीकरण) जो $E=mC^2$ (जहाँ E=ऊर्जा, m=द्रव्यमान, C प्रकाश वेग) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है, के अनुसार विकिरण की इस मुक्ति के फलस्वरूप द्रव्यमान में 1% का ह्रास हो जाता है (अध्याय 32 देखिये)। सामान्य रासायनिक अभिक्रियाओं में ऊष्मा के उत्सर्जन या अवशोषण के कारण द्रव्यमान में जो परिवर्तन होता है वह इतना अल्प होता है कि उसका पता नहीं लगाया जा सकता।

परमाणु भारों के मान

परमाणु भार की अन्तर्राष्ट्रीय समिति* द्वारा सन् 1955 ई० में घोषित तत्वों के परमाणु भार सारणी 8.1 में दिये गये हैं।

*देखिये इंटरनैशनल यूनियन आफ प्योर एण्ड एप्लाइड केमिस्ट्री के परमाणु भार सम्बन्धी आयोग की रिपोर्ट। यह रिपोर्ट जर्नल आफ अमेरिकन केमिकल सोसाइटी के 20 जुलाई 1956 अंक में दी गई है।

नाम	संकेत	परमाणु संख्या	परमाणु भार*	नाम	संकेत	परमाणु संख्या	परमाणु भार*
एक्टीनियम	Ac	89	227	मेंडेलीवियम	Mv	101	[256]
ऐल्यूमीनियम	Al	13	26.98	पारद (मरकरी)	Hg	80	200.61
अमरीसियम	Am	95	[243]	मालिब्डनम	Mo	42	95.95
ऐंटीमनी	Sb	51	121.76	नायोडीमियम	Nd	60	144.27
आर्गन	A	18	39.944	निआन	Ne	10	20.183
आर्सेनिक	As	33	74.91	नेप्चूनियम	Np	93	[237]
ऐस्टैटोन	At	85	[210]	निकेल	Ni	28	58.71
बेरियम	Ba	56	137.36	नायोबियम	Nb	41	92.91
बर्कीलियम	Bk	97	[249]	नाइट्रोजन	N	7	14.008
बेरीलियम	Be	4	9.013	आस्मियम	Os	76	190.2
विस्मथ	Bi	83	209.00	आक्सिजन	O	8	16.0000
बोरॉन	B	5	10.82	पैलैडियम	Pd	46	106.4
ब्रोमीन	Br	35	79.916	फास्फोरस	P	15	30.975
कैडमियम	Cd	48	112.41	प्लैटिनम	Pt	78	195.09
कैल्सियम	Ca	20	40.08	प्लुटोनियम	Pu	94	[242]
कैलीफोर्नियम	Cf	98	[249]	पोलोनियम	Po	84	210
कार्बन	C	6	12.011	पोटैशियम	K	19	39.100
सीरियम	Ce	58	140.13	प्रासियोडीमियम	Pr	59	140.92
सीजियम	Cs	55	132.91	प्रोमीथियम	Pm	61	[145]
क्लोरीन	Cl	17	35.457	प्रोटैक्टीनियम	Pa	91	231
क्रोमियम	Cr	24	52.01	रेडियम	Ra	88	226.05
कोबाल्ट	Co	27	58.94	रेडॉन	Rn	86	222
कोलम्बियम: नायोबियम देखिये †				रेनियम	Re	75	186.22
ताम्र	Cu	29	63.54	रोडियम	Rh	45	102.91
क्यूरियम	Cm	96	[245]	रुबीडियम	Rb	37	85.48
डिस्प्रोसियम	Dy	66	162.51	रुथेनियम	Ru	44	101.1
आइंस्टीनियम	E	99	[254]	समेरियम	Sm	62	150.35
एर्बियम	Er	68	167.27	स्कैंडियम	Sc	21	44.96
यूरोपियम	Eu	63	152.0	सिलीनियम	Se	34	78.96
फर्मियम	Fm	100	[255]	सिलिकान	Si	14	28.09
फ्लुओरीन	F	9	19.00	रजत (सिलवर)	Ag	47	107.880
फ्रांसियम	Fr	87	[223]	सोडियम	Na	11	22.991
गैडोलीनियम	Gd	64	157.26	स्ट्रांशियम	Sr	38	87.63
गैलियम	Ga	31	69.72	गंधक (सल्फर)§	S	16	32.066§
जर्मेनियम	Ge	32	72.60	टैंटलम	Ta	73	180.95
स्वर्ण	Au	79	197.0	टेक्नीशियम	Tc	43	[99]
हैफनियम	Hf	72	178.50	टेल्यूरियम	Te	52	127.61
हीलियम	He	2	4.003	टर्बियम	Tb	65	158.93
हाल्मियम	Ho	67	164.94	थैलियम	Tl	81	204.39
हाइड्रोजन	H	1	1.0080	थोरियम	Th	90	232.05
इंडियम	In	49	114.82	थुलियम	Tm	69	168.94
आयोडीन	I	53	126.91	वंग, (टिन)	Sn	50	118.70
इरिडियम	Ir	77	192.2	टाइटेनियम	Ti	22	47.90
लौह	Fe	26	55.85	टंगस्टन	W	74	183.86
क्रिप्टान	Kr	36	83.80	यूरेनियम	U	92	238.07
लैंथनम	La	57	138.92	वैनेडियम	V	23	50.95
सीसा (लेड)	Pb	82	207.21	ज़ीनॉन	Xe	54	131.30
लिथियम	Li	3	6.940	इटर्बियम	Yb	70	173.04
ल्यूटीशियम	Lu	71	174.99	इट्रियम	Y	39	88.92
मैगनीशियम	Mg	12	24.32	यशद, (जिंक)	Zn	30	65.38
मैंगनीज़	Mn	25	54.94	जिर्कोनियम	Zr	40	91.22

*कोष्टकों में अंकित मान सर्वाधिक स्थायी ज्ञात समस्थानिक द्रव्यमान (भार) संख्या। †इस तत्व का अंग्रेजी नाम अभी हाल ही में इंटरनेशनल यूनियन आफ प्योर एण्ड ऐप्लाइड केमिस्ट्री की आज्ञानुसार परिवर्तित हो गया है। §गंधक (सल्फर) में अपेक्षतया समस्थानिकों में पर्याप्त परिवर्तन होते रहने से इस तत्व का परमाणु भार ±0.003 में बदलता रहता है।

8–2 रासायनिक संकेतों तथा सूत्रों का भारात्मक अर्थ

कोई संकेत, जैसे कि Cu, ताम्र तत्व को सूचित करने के लिये प्रयुक्त होता है, चाहे वह प्राथमिक पदार्थ के रूप में हो अथवा यौगिकों के रूप में। इससे ताम्र की निश्चित मात्रा का भी अर्थ निकलता है—एक परमाणु अथवा एक परमाणु भार (63.54), जो किसी भी भार इकाई में हो सकता है (यथा 63.54 ग्राम या 63.54 पौंड)। किन्तु इससे एक **ग्राम-परमाणु** ताम्र, अर्थात् 63.54 ग्राम का ही विशेष अर्थ निकाला जाता है।

इसी प्रकार कोई सूत्र, जैसे कि $CuSO_4 .5H_2O$ ताम्र सल्फेट पेंटाहाइड्रेट, यौगिक को प्रदर्शित करता है जिसमें चार तत्व होते हैं जिनके संकेत सूत्र द्वारा सूचित परमाणु अनुपातों में निहित हैं। ये अनुपात 1Cu : 1S : 9O : 10H हैं। इस सूत्र का एक और अर्थ है—उस पदार्थ का एक सूत्र भार (स्वेच्छ इकाइयों में)। विशिष्ट रूप से, यह सूत्र एक ग्राम-सूत्र-भार, 249.69 ग्राम, के लिये प्रायः प्रयुक्त होता है अतः इसका अर्थ होता है 1 ग्राम-परमाणु ताम्र+1 ग्राम-परमाणु गन्धक+9 ग्राम-परमाणु आक्सिजन तथा 10 ग्राम-परमाणु हाइड्रोजन।

किसी पदार्थ का **अणुभार** उस पदार्थ के एक अणु का औसत भार* है जो परमाणु भार इकाइयों में व्यक्त किया जाता है। यदि किसी पदार्थ का अणु सूत्र दिया हुआ हो तो उसके अणु-भार का परिकलन सूत्र में दिये हुये तत्वों के परमाणु भारों के योग को निकाल कर किया जा सकता है। यदि किसी पदार्थ का वास्तविक सूत्र न ज्ञात हो तो प्रायः सूत्र-भार का प्रयोग करना सुविधाजनक होता है—जो उस पदार्थ के कल्पित सूत्र में परमाणुओं के परमाणु भारों के योग के बराबर होता है और जो ठीक ठीक अणु सूत्र नहीं भी हो सकता (उदाहरणार्थ हाइड्रोजन पर ऑक्साइड के लिये H_2O_2 के बजाय HO)। अतः ग्राम-सूत्रभार पदार्थ की वह मात्रा है जिसका भार ग्रामों में सूत्र भार के तुल्य होता है जैसा कि ताम्र सल्फेट पेंटाहाइड्रेट के सम्बन्ध में ऊपर दिया जा चुका है।

किसी पदार्थ का एक **ग्राम-अणु** (मोल) (या ग्राम अणुक भार) पदार्थ की वह मात्रा है जिसका भार ग्रामों में व्यक्त होकर परमाणु भार के बराबर होता है। यदि किसी पदार्थ का लिखित सूत्र इसका वास्तविक अणु सूत्र हो तो अणुभार तथा सूत्र-भार एक ही होते हैं और ग्राम अणु (मोल) ग्राम-सूत्र भार के समतुल्य होता है।

कभी कभी किसी पदार्थ की समुच्चय अवस्था को संलग्न अक्षरों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। यथा Cu (s) से क्रिस्टलीय ताम्र (s ठोस के लिये प्रयुक्त); Cu (l) से द्रव ताम्र तथा Cu (g) से गैसीय ताम्र को सूचित किया जाता है। कभी कभी पदार्थ की ठोस या क्रिस्टलीय अवस्था को इसके सूत्र के नीचे रेखा खींच कर प्रदर्शित किया जाता है ($\underline{AgCl}$ तथा AgCl (s) दोनों से ठोस सिलवर क्लोराइड का बोध होता है)। कभी कभी पदार्थ को विलयन की दशा में उसके सूत्र के पश्चात् aq (जलीय विलयन) लिखकर प्रदर्शित करते हैं।

8–3 भार सम्बन्धी परिकलनों के उदाहरण

भार सम्बन्धी प्रश्न को हल करने के लिये पहले प्रश्न को परमाणुओं तथा अणुओं के रूप में सोचना पड़ता है और फिर यह निश्चय करना होता है कि किस प्रकार परिकलनायें की जायँ। ऐसे प्रश्नों के लिये आपको किसी नियम के स्मरण रखने की आवश्यकता नहीं है—क्योंकि ऐसे नियमों से आप चक्कर में पड़कर त्रुटियाँ कर सकते हैं।

*अधिकांश तत्वों के स्थायी समस्थानिकों के अस्तित्व के ही कारण यहाँ पर "औसत भार" का प्रयोग किया जा रहा है।

ऐसे प्रश्नों के हल करने में जिस प्रकार के तर्कों का काम में लाया जाता है उन्हें कुछ उदाहरणों के विस्तृत हल प्रस्तुत करके ठीक ठीक बताया जा सकता है।

साधारणतः रासायनिक प्रश्नों में स्लाइड-रूल के प्रयोग द्वारा संख्यात्मक कार्य निकाला जा सकता है। इससे तीन अंकों तक के ठीक-ठीक उत्तर प्राप्त होते हैं। इन आँकड़ों की सुतथ्यता से इतना ही न्याय बरता भी जा सकता है। कभी कभी आँकड़े अधिक विश्वसनीय होते हैं। ऐसी दशा में वांच्छित सुतथ्यता का उत्तर प्राप्त करने के लिए लघुगणनाओं या लम्बे परिकलनों का प्रयोग किया जा सकता है। जब तक प्रश्न में असामान्य सुतथ्यता की आवश्यकता न हो, हम परमाणु भारों के मानों को प्रथम दशमलव तक ठीक कर सकते हैं; उदाहरणार्थ गन्धक के लिये 32.066 के स्थान पर 32.1 का प्रयोग कर सकते हैं।

उदाहरण 1 : गैलेना, PbS में सीस का प्रतिशतत्व क्या है? इसे 0.1% तक परिकलित कीजिये।

हल : PbS का सूत्र-भार सीस तथा गंधक के परमाणु-भारों को जोड़ने से प्राप्त होगा, जिन्हें हम सारणी 8.1 में देख सकते हैं।

सीस का परमाणु भार	207.2
गन्धक का परमाणु भार	32.1
PbS का सूत्रभार	239.3

∴ 239.3 ग्रा० PbS में 207.2 ग्राम सीस है

$$100 \text{ ग्रा० PbS में } \frac{207.2 \text{ ग्राम}}{239.3 \text{ ग्राम}} \times 100 \text{ ग्राम PbS} = 86.6 \text{ ग्रा० Pb}$$

अतः PbS में सीस का प्रतिशतत्व 86.6% है। इस प्रकार के प्रश्न को हल करने में आपको समानुपात का प्रयोग सुगम लग सकता है। इस विधि का प्रयोग करते हुये अज्ञात मात्रा को X अक्षर से प्रदर्शित करना अच्छा होता है:

माना कि गैलेना में सीस का प्रतिशतत्व X है अर्थात् 100 ग्रा० PbS में X ग्रा० सीस है।

अब हम दो अनुपातों (दो भिन्नों) को लिख सकते हैं जिनमें से प्रत्येक सीस के भार तथा PbS के भार के अनुपात होंगे। इन दोनों अनुपातों को समान भी होना चाहिये क्योंकि लेड-सल्फाइड का संघटन स्थिर होता है।

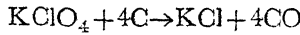
$$\frac{207.2}{293.3} = \frac{X}{100.0} \text{ ग्राम}$$

बाईं ओर का अनुपात सीस के परमाणु भार तथा PbS के सूत्रभार का अनुपात है और दाहिनी ओर का अनुपात 100 ग्रा० PbS में सीसे के भार तथा PbS के भार का अनुपात। इस समीकरण को हल करने पर हमें उपर्युक्त उत्तर प्राप्त होगा।

उदाहरण 2 : राकेट का नोदक चूर्ण पोटैसियम परक्लोरेट $KClO_4$ तथा चूर्ण कार्बन (कज्जल), C, को मिश्रित करके, चूर्ण पदार्थों को परस्पर बाँधने के लिये थोड़ा आसंजक डालकर तैयार किया जाता है। 1000 ग्राम पोटैसियम परक्लोरेट

के साथ कितना कार्बन मिश्रित किया जाय कि अभिक्रियाफल के रूप में KCl तथा CO बनें।

हल : अभिक्रिया के समीकरण को निम्न प्रकार मान कर

$$KClO_4 + 4C \rightarrow KCl + 4CO$$

सर्वप्रथम हम $KClO_4$ का सूत्रभार परिकलित करेंगे।

K = 39.1
Cl = 35.5
4O = 64 0
138.6

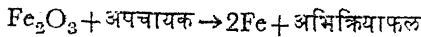
कार्बन का परमाणु भार 12 है अतः 4 C का भार 48.0 हुआ। अतः आवश्यक कार्बन का भार पोटैसियम परक्लोरेट के भार का $\frac{48}{138.6}$ गुना होगा।

$$\frac{48.0 \text{ परमाणु द्रव्यमान इकाई C}}{138.6 \text{ परमाणु द्रव्यमान इकाई } KClO_4} \times 1000 \text{ ग्रा०} = 346 \text{ ग्रा० C}$$

अतः 1000 ग्रा० पोटैसियम परक्लोरेट के लिये लगभग 346 ग्राम कार्बन की आवश्यकता होगी।

उदाहरण 3 : एक टन हीमैटाइट नामक लोह अयस्क के अपचयन से कितना लोह प्राप्त होगा, यदि यह मान लिया जाय कि हीमैटाइट विशुद्ध Fe_2O_3 है ?

हल : हम यह कल्पना करते हैं कि फेरिक आक्साइड (हीमैटाइट) के समस्त लोह परमाणु अपचयन द्वारा प्राथमिक लोह में परिणत हो सकते हैं फलतः हम संगत समीकरण को इस प्रकार लिखेंगे :—

$$Fe_2O_3 + \text{अपचायक} \rightarrow 2Fe + \text{अभिक्रियाफल}$$

इस समीकरण से यह प्रत्यक्ष है कि हीमैटाइट के एक Fe_2O_3 सूत्र से अपचयन के पश्चात् लोह के दो परमाणु प्राप्त होंगे। Fe_2O_3 का सूत्रभार 159.7 है, जो निम्न प्रकार से प्राप्त किया जाता है :—

2Fe का भार = 2×55.85 = 111.7
3O का भार = 3×16.0 = 48.0
Fe_2O_3 का सूत्रभार 159.7

अतः प्रत्यक्ष है कि हीमैटाइट से प्राप्य लोह के भार तथा हीमैटाइट के भार का अनुपात 111.7/159.7 होगा। फलतः यदि हम हीमैटाइट के भार में, जो 1 टन है, इस पद से गुणा करें तो हीमैटाइट में से प्राप्त होने वाले लोह का भार टनों में प्राप्त होगा :—

$$\frac{111.7 \text{ इकाई लोह}}{159.7 \text{ इकाई}} \times 1 \text{ टन } Fe_2O_3 = 0.699 \text{ टन Fe अथवा 1398 पौंड लोह।}$$

उदाहरण 4 : यूरोपियम के एक आक्साइड में 86.4% यूरोपियम पाया जाता है। इसका सरलतम सूत्र क्या होगा ?

हल : दिये हुये विश्लेषण के अनुसार 100 ग्राम यूरोपियम आक्साइड में 86.4 ग्रा० यूरोपियम है और 13.6 ग्रा० आक्सीजन। यदि हम 86.4 में यूरोपियम के ग्राम परमाणु भार, 1520 ग्रा०, से भाग दें तो 0.568 ग्राम-परमाणु यूरोपियम प्राप्त होगा। इसी प्रकार 13.6 में आक्सिजन के ग्राम-परमाणु भार, 16.0, से भाग देने पर 100 ग्राम यूरोपियम आक्साइड में 0.85 ग्राम–परमाणु आक्सिजन प्राप्त होगा। अतः इस यौगिक में यूरोपियम तथा आक्सि-जन परमाणुओं की सापेक्ष संख्या 0.568 : 0.850 अनुपात में होगी। यदि हम 0.568/0.850 अनुपात को स्लाइड रूल पर स्थापित करें तो यह 2/3 के सन्निकट 2/2.994 के बराबर होगा। अतः आक्साइड का सूत्र Eu_2O_3 होगा।

हम इसे सरलतम सूत्र इसीलिये कहते हैं क्योंकि इस पदार्थ में हम इससे जटिल अणु यथा Eu_4O_6 की सम्भावना की उपेक्षा नहीं कर रहे हैं। ऐसी स्थिति में प्रति अणु में अधिक परमाणुओं की संख्या द्वारा सूत्र को प्रद-र्शित किया जावेगा।

उदाहरण 5 : सामान्य परीक्षणों से एक दिये हुये पदार्थ में कार्बन तथा हाइड्रोजन ही पाये2 गये (यह हाइड्रोकार्बन था)। मात्रात्मक विश्लेषण के लिये इसकी 0.2822 ग्रा० तौली मात्रा को परख नली में लेकर बाहर से खूब गरम किया गया और फिर शुष्क वायु की धारा में इसका दहन किया गया। प्राप्त वायु को, जिसमें दहन के अभिक्रियाफल सम्मिलित हैं, कैलसियम क्लोराइड से भरी नली में होकर प्रवाहित किया गया, जिसमें जल वाष्प अवशोषित हो जाती है और फिर एक दूसरी नली में से होकर, जिसमें सोडियम हाइड्रोक्साइड तथा कैल्सियम आक्साइड का मिश्रण भरा हुआ था। वहाँ कार्बन डाइ आक्साइड अवशोषित हो गई। दहन की क्रिया समाप्त होने पर प्रथम नली का भार तौलने पर 0.1598 ग्रा० निकला, जो नमूने के दहन से निर्मित जल का भार है। दूसरी नली के भार में 0.9768 ग्रा० की वृद्धि हुई। अब यह बताइये कि उस पदार्थ का सरलतम सूत्र क्या है?

हल : इस प्रश्न को कई चरणों में हल करना सुविधाजनक होगा। सबसे पहले हम यह ज्ञात करेंगे कि जल के कितने ग्राम अणु (मोल) बने। जल के मोलों की संख्या 0.1598 ग्रा० में एक मोल जल के भार, 18.02 ग्रा०, से भाग देने पर प्राप्त होगी, जो 0.00887 हुई। जलवाष्प के प्रत्येक मोल में दो ग्राम-परमाणु हाइड्रोजन रहता है अतः प्रारम्भिक नमूने में हाइड्रोजन की ग्राम परमाणु संख्या इससे दूनी होगी अर्थात् 0.01774 होगी।

इसी प्रकार दहन के अभिक्रियाफलों में कार्बन डाइ आक्साइड के मोलों की संख्या कार्बन डाइ आक्साइड के भार 0.9768 ग्रा० में इसके ग्रामाणु-भार, 44.001 ग्रा० से भाग देने पर प्राप्त होगी। यह संख्या 0.02219 निकली जो उसी पदार्थ के नमूने में कार्बन के ग्राम-परमाणुओं की भी संख्या है क्योंकि कार्बन डाइ आक्साइड के प्रत्येक अणु में कार्बन का एक परमाणु होता है।

फलतः प्रारम्भिक पदार्थ में कार्बन तथा हाइड्रोजन परमाणुओं का अनुपात 0.02219: 0.01774 है जो परिकलन से 1.251 निकलता है अथवा 5/4 के बराबर है। अतः पदार्थ का सरलतम सूत्र C_5H_4 होगा।

यदि विश्लेषणकर्ता ने पदार्थ को सूँघा होता और इसकी महक पतिंगा-गोली के समान होती तो इस पदार्थ की पहचान नैप्थलीन, $C_{10}H_8$ के रूप में की जा सकती थी।

अभ्यास

8.1 0.1% तक जल का प्रतिशत संघटन परिकलित कीजिये।

8.2 कैल्सियम का परमाणु भार 40.0 तथा कार्बन का 12.0 है। कैल्सियम कार्बोनेट, $CaCO_3$ का सूत्रभार क्या होगा ? इसमें कैल्सियम का क्या प्रतिशतत्व है ? चूने के एक भट्टे में 100 टन चूना-पत्थर को गरम करने पर कितना चूना, CaO बनेगा ?

8.3 सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ 20 ग्रा० जिंक (यशद) की अभिक्रिया होने से कितने ग्राम हाइड्रोजन गैस मुक्त होगी ?

8.4 पारद के एक आक्साइड में 7.4% आक्सिजन तथा 92.6% पारद पाया गया तो इसका सूत्र क्या होगा ?

8.5 1000 ग्राम मेथेन के साथ क्लोरीन की अभिक्रिया से कितना क्लोरोफार्म प्राप्त किया जा सकता है ?

8.6 जल तथा कार्बन मोनोआक्साइड उत्पन्न होने के लिये एक आक्सिजन-ऐसीटिलीन टार्च में आक्सिजन तथा ऐसीटिलीन के सापेक्ष भार क्या होंगे ? और यदि कार्बन डाइ आक्साइड बने तो ?

8.7 1000 ग्राम ग्लूकोस के किण्वनीकरण से एथिल ऐलकोहल की कितनी मात्रा प्राप्त होगी ?

8–4 रासायनिक विधि द्वारा परमाणु भारों का निश्चयन

परमाणु भारों की सारणी के महत्व को वास्तविकता से अधिक अनुमानना कठिन है। रसायनज्ञ के प्रायः समस्त क्रियाकलापों में किसी न किसी रूप में परमाणु भारों का उपयोग होता है। विगत 150 वर्षों में रसायनज्ञों की परम्परागत पीढ़ियाँ इस उद्देश्य की पूर्ति के लिये प्रयोग करती रही हैं कि परमाणु भारों के यथासम्भव ठीक-ठीक मान ज्ञात हो सकें जिससे कि और शुद्धता से रासायनिक परिकलनायें की जा सकें।

अभी तक सभी परमाणु-भार के निश्चयन रासायनिक विधि से किये जाते थे। इस विधि में किसी एक तत्व की वह मात्रा निश्चित की जाती है जो आक्सिजन के एक ग्राम परमाणु से अथवा ज्ञात परमाणु भार वाले किसी अन्य तत्व से संयोग करती है।

उदाहरण 6 : सन् 1882 से 1895 तक वेस्टर्न रिज़र्व यूनिवर्सिटी के प्रोफेसर ई० डब्लू मार्ले (1838-1923) ने वे प्रारम्भिक प्रयोग किये जिनसे यह निश्चित रूप से प्रदर्शित हो गया कि हाइड्रोजन और आक्सिजन के परमाणु भारों में 1:16 का निश्चित अनुपात नहीं है। ऐसे ही एक प्रयोग द्वारा उसने यह ज्ञात किया कि 1.8467 ग्राम हाइड्रोजन 14.656 ग्राम आक्सिजन से संयोग करके जल बनाती है। इस प्रयोग से प्राप्त परिणाम से हाइड्रोजन का परमाणु भार कितना निकलेगा ?

हल : जल का सूत्र H_2O है अतः निरीक्षण द्वारा दोनों गैसों के प्राप्त भार दो परमाणु हाइड्रोजन तथा एक परमाणु आक्सिजन के सापेक्ष भार होंगे। यदि आक्सिजन के भार 14.656 में $\frac{16.000}{14.656}$ भिन्न से गुणा किया जाय तो यह

16.000 आवेगा, जो आक्सिजन का परमाणु भार है। तदनुसार यदि हाइड्रोजन के भार में इसी भिन्न से गुणा किया जाय तो उत्तर के रूप में हाइड्रोजन के दो परमाणुओं का भार प्राप्त होगा।

$$1.8467 \times \frac{16.000}{14.656} = 2.0160$$

आक्सिजन=16.000 के सापेक्ष में यह हाइड्रोजन के दो परमाणुओं का भार है अतः हाइड्रोजन के एक परमाणु का भार 2.0160 का आधा अर्थात् 1.0080 होगा। इस प्रयोग के परिणाम के अनुसार हाइड्रोजन का यही परमाणु भार है।

उदाहरण 7 : अमेरिका के प्रथम नोबेल पुरस्कार विजेता (यह पुरस्कार अत्यधिक सुतथ्यता से परमाणु भार निश्चित करने के लिये प्रदान किया गया था), प्रोफेसर थेयोडोर विलियम रिचार्ड्स (1868-1928) ने सन् 1919 में गैलियम के परमाणु भार सम्बन्धी अपनी शोधों के परिणाम सूचित किया। उसने ज्ञात किया था कि 0.43947 ग्रा० $GaCl_3$ में 0.26496 ग्रा० क्लोरीन वर्तमान थी जिसे उसने सिलवर क्लोराइड में परिवर्तित करके, फिर सिलवर क्लोराइड को तौलकर तथा सिलवर क्लोराइड में क्लोरीन की ज्ञात प्रतिशतता से गुणा करके प्राप्त किया। यदि यह मान लिया जाय कि क्लोरीन का परमाणु भार 35.457 है तो गैलियम का परमाणु भार क्या होगा ?

हल : नमूने में 0.26496 ग्रा० क्लोरीन है। इसे क्लोरीन के परमाणु भार से भाग देने पर हमें क्लोरीन के ग्राम अणुओं की संख्या ज्ञात हो जावेगी :

$$\text{क्लोरीन के ग्राम-परमाणु } \frac{0.26496 \text{ ग्रा०}}{35.457 \text{ ग्राम०/ग्राम परमाणु}} = 0.0074727$$

$GaCl_3$ सूत्र से यह ज्ञात होता है कि क्लोरीन की तुलना में गैलियम में 1/3 परमाणु हैं (अतः 1/3 ग्राम परमाणु)।

$$\text{गैलियम के ग्राम-परमाणु} = \frac{0.0074727}{3} = 0.0024909$$

नमूने में गैलियम के भार को व्यवकलन द्वारा प्राप्त किया जाता है :—

नमूने का भार=0.43947 ग्रा०

क्लोरीन का भार=0.26496 ग्रा०

गैलियम का भार=0.17451 ग्रा०

यह 0.0024909 ग्राम परमाणुओं का भार है अतः एक ग्राम-परमाणु का भार इसी संख्या से भाग देने पर प्राप्त होगा :

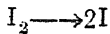
$$\text{ग्रा० गैलियम प्रति ग्राम परमाणु} = \frac{0.17451 \text{ ग्राम}}{0.0024909 \text{ ग्रा० परमाणु}}$$

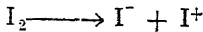
$$= 70.06 \text{ ग्राम/ग्रा० परमाणु}$$

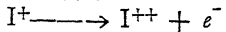
8–5 द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी के द्वारा परमाणु भारों का निश्चयन

सन् 1907 ई० में जे० जे० टामसन ने आयनित परमाणुओं के किरण-पुंज के विचलन को वैद्युत तथा चुम्बकीय क्षेत्रों में मापकर आयनित परमाणु (अथवा आयनित गैस अणु) के आवेश और द्रव्यमान के अनुपात के निश्चयन की विधि विकसित की। यह उपकरण **द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी** कहलाता है। रासायनिक समस्याओं को हल करने में यह कई प्रकार से उपयोगी सिद्ध हुआ है। इसके प्रमुख उपयोग समस्थानिकों की खोज एवं परमाणु भारों के निश्चयन में हुये हैं। इन उपयोगों की महत्ता के कारण इस उपकरण एवं इसकी कार्य प्रणाली का संक्षिप्त विवेचन प्रासंगिक होगा।

यहाँ भी हम आयोडीन तत्व पर विचार करें, जिसे अध्याय 2 में उदाहरण के रूप में चुन चुके हैं। साधारण ताप पर आयोडीन गैस में द्विपरमाणुक अणु I_2 होते हैं। ज्यों ही ताप बढ़ाया जाता है, इनमें से कुछ अणु उष्मीय प्रक्षोभ से प्रभावित होकर पृथक् परमाणुओं में विच्छिन्न हो जाते हैं। गैस का यह आंशिक वियोजन कमरे के ताप पर गैस में विद्युत-विसर्जन करने से भी सम्पन्न हो सकता है। विद्युत् विसर्जन के समय एक तीव्रगामी इलेक्ट्रान (या आयन) आयोडीन अणु पर इतनी तीव्रता से प्रहार कर सकता है कि यह परमाणुओं में टूट जाय :

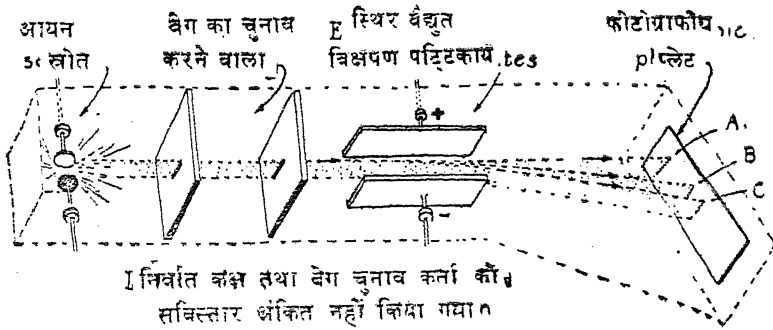
$$I_2 \longrightarrow 2I$$

ऐसे विद्युत् विसर्जन में आयोडीन आयन भी निर्मित हो जाते हैं। आयोडीन अणु पर ऐसा भी प्रहार हो सकता है कि यह दो नाभिकों में पृथक् हो जाय जिनमें इलेक्ट्रानों की संख्या असमान हो, अर्थात् अणु को एक ऋणआयन में, जिसमें एक इलेक्ट्रान अधिक हो, तथा एक धनायन में, जिसमें कोई इलेक्ट्रान न हो, वियोजित किया जा सकता है :

$$I_2 \xrightarrow{\text{टक्कर}} I^- + I^+$$

I^+ धनायन एक दूसरा टक्कर भी सह सकता है जिससे कि इसका दूसरा इलेक्ट्रान भी विलग हो जाय और यह द्विगुणित आवेश वाले धनायन में परिवर्तित हो जाय

$$I^+ \xrightarrow{\text{टक्कर}} I^{++} + e^-$$

सभी परमाणु, यहाँ तक कि अक्रिय गैसों के स्थायी परमाणु भी, निम्न दाब पर गैस के आरपार विद्युत्-विसर्जन करने से गैसीय धनायन बना सकते हैं। कुछ परमाणुओं के स्थायी एकाकी आवेशित गैसीय ऋणआयन भी बनते हैं, यथा I^- आयन। इन्हीं परिस्थितियों में अणु भी आयन निर्मित करते हैं : मेथेन, CH_4 में विद्युत् विसर्जन करने से CH_4^+, CH_3^+, CH_2^+, CH^+ गैसीय आणविक आयन तथा H^+, C^+, C^{++}, C^{+++}, C^{++++} परमाणविक आयन भी बनते हैं।

द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी का सिद्धान्त

द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी के सिद्धान्त को चित्र 8.1 में चित्रित सरल उपकरण द्वारा भलीभाँति समझाया जा सकता है।

बाईं ओर एक प्रकोष्ठ है जिसमें विद्युत् विसर्जन द्वारा धन आयन उत्पन्न किये जाते हैं जिन्हें विद्युत् विभव द्वारा दाईं ओर त्वरित किया जाता है। प्रथम सूचिका-छिद्र से निर्गत आयनों के वेग भिन्न होते हैं। उपकरण के द्वितीय भाग में निश्चित वेग के आयनों के एक

चित्र 8.1 एक साधारण द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी का आरेख।

किरणपुंज को चुन लिया जाता है और तब इसे दूसरे सूचिका-छिद्र से निकलने दिया जाता है जिससे अन्य वेग वाले आयन अवरुद्ध हो जाते हैं। (यहाँ हम वेग-चुनावकर्ता की रचना का वर्णन नहीं करते)। द्वितीय सूचिका-छिद्र से निकलने के पश्चात् ये आयन दो धातु पट्टिकाओं के बीच गति करते हैं, जिनमें से एक में धन विद्युत् आवेश रहता है और दूसरी में ऋण आवेश। ये आयन नियमानुसार धनात्मक पट्टिका की ओर त्वरित होते हैं और वे अपने उस ऋजु-पथ A से विक्षेपित हो जाते हैं जिसका अनुगमन पट्टिकाओं के अनावेशित होने पर करते।

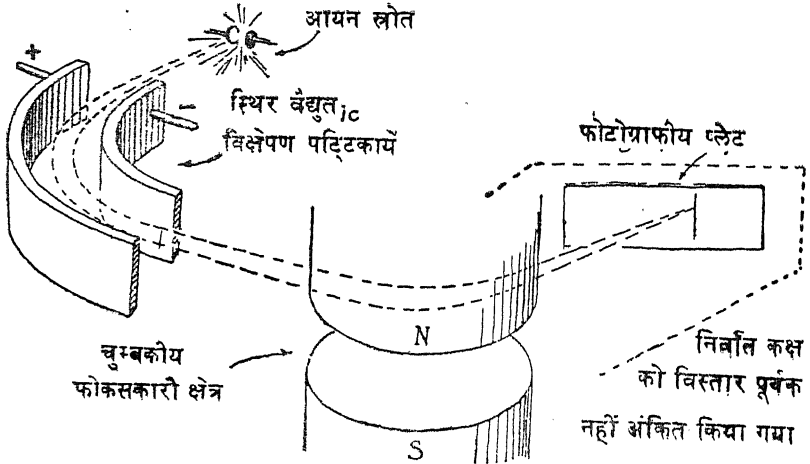
इन दोनों पट्टिकाओं के मध्य किसी आयन पर क्रियाशील बल इसके विद्युत् आवेश, $+ne$ (जहां n लुप्त होने वाले इलेक्ट्रानों की संख्या है) का समानुपाती होता है और इसका अवस्थितत्व इसके द्रव्यमान M का समानुपाती। अतः विक्षेप की मात्रा ne/M द्वारा निश्चित की जाती है जो आयन के आवेश और इसके द्रव्यमान का अनुपात है।

इस उपरकण में दो समान आवेशयुक्त आयनों में से जो अधिक हल्का होगा वह अधिक विक्षेपित होगा। फलतः किरणपुंज C द्वारा C^+ आयन प्रदर्शित किया जा सकता है जिसमें $+e$ आवेश होगा और द्रव्यमान 12 परमाणु इकाई के तुल्य (जो कार्बन का परमाणु भार है) होगा। पुंज B द्वारा अधिक भारी आयन O^+ प्रदर्शित होता है जिसमें आवेश तो वही रहता है किन्तु उसका द्रव्यमान 16 होता है।

समान आवेश वाले दो आयनों में से जिस आयन में अधिक आवेश होगा वह अधिक मात्रा में विक्षेपित होगा। इस प्रकार B तथा C किरण-पुंज क्रमशः O^{++} तथा O^{+++} प्रदर्शित करते हैं।

इस प्रकार किरण-पुंजों के विक्षेप मापने से विभिन्न आयनों के ne/M के सापेक्ष मान ज्ञात किये जा सकते हैं। e स्थिर है अतः विभिन्न आयनों के ne/M सापेक्ष मान M/n सापेक्ष मानों के प्रतिलोम हैं। फलतः इस विधि से परमाणुओं के सापेक्ष द्रव्यमानों का प्रत्यक्ष प्रयोगात्मक निश्चयन तो सम्भव है ही, इसी विधि से उनके परमाणु भारों का भी निश्चयन हो सकता है। टामसन ने इस विधि से 1913 में सर्वप्रथम निऑन के अरेडियोऐक्टिव समस्थानिकों की खोज की।

विसर्जन नली में उपस्थित पदार्थों की जानकारी होने पर आयनों के आयनांश, पूर्णांक n, का मान निश्चित किया जा सकता है। इस प्रकार निऑन के जो आयन प्राप्त होते हैं उनके $M/n=20$ तथा 22 $(n=1)$, 10 तथा 11 $(n=2)$ इत्यादि हैं।

उपर्युक्त द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी के बजाय दूसरी तरह (डिज़ाइन) के उपकरण प्रयुक्त किये जा सकते हैं जिनमें वैद्युत क्षेत्र तथा चुम्बकीय क्षेत्र दोनों का ही उपयोग किया जाता है। ये उपकरण इस प्रकार अभिकल्पित किये जाते हैं कि एक निश्चित M/n मान वाले आयनों के किरण-पुंज का फोकस फोटोग्राफी प्लेट पर एक तीक्ष्ण रेखा के रूप में पड़े। इस प्रकार का एक उपकरण, जिसमें वक्र पट्टिकाओं वाले वैद्युत क्षेत्र तथा चुम्बकीय क्षेत्र दोनों का ही उपयोग किया जाता है, चित्र 8.2 में अंकित है।

चित्र 8.2 एक फोकस करने वाला द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी, जिसमें आयनों के किरण-पुंज के स्थिर वैद्युत एवं चुम्बकीय विक्षेप दोनों ही प्रयुक्त होते हैं।

द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी के आधुनिक प्रकारों (चित्र 8.2) में 100,000 में 1 अंश की सुतथ्यता और 10,000 या इससे अधिक की विभेदन क्षमता होती है (अर्थात् वे M/n मान वाले आयन किरण-पुंजों को जिनमें 10,000 में केवल 1 अंश का अन्तर होता है विलग करने में समर्थ होते हैं)। आधुनिक द्रव्यमान स्पेक्ट्रम-लेखियों की उच्च सुतथ्यता के कारण द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी विधि द्वारा परमाणु भारों के निश्चयन रासायनिक विधि की अपेक्षा अधिक उपयोगी एवं महत्वपूर्ण हैं।

O^{16} के साथ द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी तुलनायें निम्न प्रकार से की जाती हैं: एक ऐसा आयन-स्रोत प्रयुक्त किया जाता है जो आक्सिजन तथा शोध किये जाने वाले तत्व दोनों ही के आयन उत्पन्न कर सके। इसके पश्चात् आक्सिजन तथा इस तत्व की रेखाओं को ऐसी आयनन दशाओं के लिये प्राप्त किया जाता है जिससे उनके ne/M मान लगभग समान हों—इस प्रकार से S^{32}, S^{33} तथा S^{34} के द्विगुण आयनित परमाणुओं की रेखायें एक बार आयनित आक्सिजन की रेखा के निकट ही होंगी। इसके पश्चात् इन रेखाओं की ठीक ठीक सापेक्ष माप ज्ञात की जा सकती है।

भौतिक शास्त्रियों का परमाणु भार मापक्रम

द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी द्वारा ज्ञात परमाणु द्रव्यमान प्रायः $O^{16}=16.00000$ के सापेक्ष होते हैं। ये परमाणु द्रव्यमान **भौतिकशास्त्रियों के मापक्रम में परमाणु भार** कहलाते हैं। चूँकि साधारण आक्सिजन में 0.2% O^{18} तथा 0.04% O^{17} वर्तमान रहते हैं अतः इन द्रव्यमानों को

उपयुक्त भाजक द्वारा विभाजित करके परिशुद्ध करना पड़ेगा, जिससे रसायनज्ञों के परमाणु भार-मापक्रम के मान प्राप्त हो सकें जो साधारण आक्सिजन के औसत भार=16.000 पर आधारित हैं। इस परिवर्तन-भाजक का मान 1.000275 है।

द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी द्वारा परमाणु भारों का निश्चयन

जिस सरल तत्व का एक ही समस्थानिक हो उसके परमाणु भार का मान वही होगा जो उस समस्थानिक के परमाणु द्रव्यमान का। इस प्रकार स्वर्ण का द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी द्रव्यमान ($O^{16}=16.00000$ के सापेक्ष), जिसका एक ही स्थायी समस्थानिक, Au^{197} होता है, 197.039 सूचित किया गया है। यह भौतिकशास्त्रियों के मापक्रम में स्वर्ण का परमाणु भार है। रसायनज्ञों के मापक्रम में स्वर्ण के परमाणु भार को ज्ञात करने के लिये इस संख्या में 1.000275 से भाग देना पड़ेगा जिससे यह 196.985 हो जावेगी और यही रसायनज्ञों के माप-क्रम के अनुसार स्वर्ण का परमाणु भार है जिसे द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी द्वारा ज्ञात किया जा चुका है। सन् 1953 में यही मान 197 पूर्ण संख्या के रूप में रासायनिक विधि से ज्ञात किये गये पुराने मान, 197.2 के स्थान पर अन्तर्राष्ट्रीय समिति द्वारा स्वीकार कर लिया गया।

इस अध्याय में प्रयुक्त विचार तथा शब्द

परमाणु भार। अन्तर्राष्ट्रीय परमाणु भारों की सारणी। ग्राम-परमाणु ; ग्राम-सूत्र भार, ग्राम-अणु (मोल) (ग्राम–अणुकभार) भार सम्बन्धी परिकलनायें।

रासायनिक विधि द्वारा परमाणु भारों के निश्चयन; द्रव्यमान स्पेक्ट्रम लेखी द्वारा परमाणु भार।

भौतिकशास्त्रियों का परमाणु भार मापक्रम।

अभ्यास

टिप्पणी : रासायनिक प्रश्नों के लिए स्लाइड रूल की सुतथ्यता सामान्यतः पर्याप्त होती है किन्तु परमाणु भार सम्बन्धी प्रश्नों के लिये नहीं, जिनमें पाँच या छः सार्थक अंकों तक आँकड़े दिये होते हैं। ऐसे प्रश्नों के लिये पाँच स्थान या सात स्थान तक की लघु-गणना या परिकलन की किसी समतुल्य विधि का प्रयोग करना चाहिये और परमाणु भारों को पाँच या छः सार्थक अंकों तक परिगणित करना चाहिये।

8.8 100 पौंड गंधक से कितना सल्फ्यूरिक अम्ल H_2SO_4 प्राप्त होगा? (उत्तर 306 पौंड)।

8.9 20° से० तथा 1 वायु० पर आक्सिजन का घनत्व 133 ग्रा०/ली० है। इसी ताप और दाब पर 5 लिटर आक्सिजन उत्पन्न करने के लिये कितना मरक्यूरिक आक्साइड, HgO अपघटित करना पड़ेगा?

8.10 शर्करा (इक्षु शर्करा), $C_{12}H_{22}O_{11}$ का प्राथमिक संघटन परिकलन कीजिये—अर्थात् इस पदार्थ में प्रत्येक तत्व का प्रतिशतत्व निकालिये। (उत्तर 42.1%C, 6.5%H, 51.4%O)

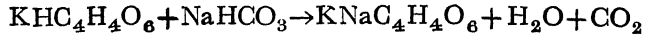
8.11 फिटकरी $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ का प्राथमिक संघटन क्या है?

8.12 कर्नाइट, $NaB_4O_7 \cdot 4H_2O$ को गन्तव्य तक जहाज द्वारा भेजकर वहाँ जल से अभिकृत करके इससे सुहागा $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ बनाया जाता है। जहाज द्वारा भेजे जाने के पूर्व यदि इसे सुहागा में परिणत न करके ऐसे ही भेज दिया जाय तो भाड़े में क्या बचत होगी? (उत्तर 28.4%)

8.13 10 ग्राम पोटैसियम क्लोरेट के पूर्ण अपघटन से 20° से० तथा 1 वायु० पर आक्सिजन गैस का कितना आयतन प्राप्त होगा? (देखिये प्रश्न 8.9)।

8.14 बेकिंग पाउडर बनाने के लिये 1 चाय के चम्मच भर (4 ग्रा०) टार्टर की मलाई के साथ कितना खाने का सोडा मिलाना होगा?

यदि टार्टर की मलाई पोटैसियम हाइड्रोजन टार्टरेट, $KHC_4H_4O_6$ तथा खाने का सोडा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट $NaHCO_3$ हो और लोई बनाते समय बेकिंग पाउडर के साथ निम्न अभिक्रिया होती हो :—

$$KHC_4H_4O_6 + NaHCO_3 \rightarrow KNaC_4H_4O_6 + H_2O + CO_2$$

8.15 प्लैटिनम के दो क्लोराइड बनते हैं—एक में 26.7% क्लोरीन होती है और दूसरे में 42.1% क्लोरीन। तो इन दोनों पदार्थों के क्या सूत्र होंगे? (उत्तर : $PtCl_2$, $PtCl_4$)

8.16 जल, H_2O में आक्सिजन का क्या प्रतिशतत्व होगा? और भारी जल D_2O (ड्यूटेरियम आक्साइड) में क्या होगा?

8.17 एक हाइड्रोकार्बन के 0.02998 ग्रा० के दहन से 0.01587 ग्राम H_2O तथा 0.10335 ग्रा० CO_2 प्राप्त हुई। इस पदार्थ के सम्भव सूत्र बताइये?

8.18 बकरी के दूध से बनी पनीर के 0.1103 ग्रा० नमूने को जलाया गया (एक मूषा में खूब गरम करके जिससे कि कार्बनिक पदार्थ जल जाय) और राख को पानी में विलयित करके, फिर सिलवर नाइट्रेट से अवक्षेपित करने पर 0.00283 ग्रा० AgCl प्राप्त हुआ। पनीर में क्लोराइड को सोडियम क्लोराइड के रूप में मानते हुये सोडियम क्लोराइड का प्रतिशतत्व परिकलित कीजिये। (उत्तर 1.05%)।

8.19 विभिन्न स्थानों से प्राप्त लेपिडोलाइट खनिज के नमूनों के रासायनिक विश्लेषण से उनमें लीथियम की मात्रा 2.0% तथा 2.8% के मध्य ज्ञात हुई। अनुभाग 7.1 में दिये गये $K_2Li_3Al_5Si_6O_{20}F_4$ सूत्र से ये मान कहाँ तक मेल खाते हैं?

8.20 रजत के एक ज्ञात क्लोराइड में 85.1% रजत है। इसका सरलतम सूत्र क्या होगा?

8.21 दो धातु क्लोराइडों के विश्लेषण के पश्चात् उनमें क्रमशः 50.91% तथा 46.37% धातु प्राप्त हुई। इस धातु के परमाणु भार के सम्भावित मान क्या हो सकते हैं? यह कौन-सी धातु है? (देखिये परमाणु भार सारणी)।

8.22 किसी एक वैनैडियम आक्सिक्लोराइड के विश्लेषण के फलस्वरूप उसका तात्विक संघटन इस प्रकार निकला :—V = 60.17%, O = 18.89% तथा Cl = 20.94%। यह बताइये इसे कौन सा सरलतम सूत्र प्रदान किया जा सकता है। (उत्तर V_2O_2Cl)

8.23 पोटैसियम और कैडमियम मिलकर एक अन्तरधात्विक यौगिक बनाते हैं जिसमें 2.61% पोटैसियम है। इसका सूत्र क्या है?

8.24 ऐल्यूमिनियम को हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में विलयित करके फिर सोडियम हाइड्रोक्साइड द्वारा $Al(OH)_3$ अवक्षेपित करके, अवक्षेप को गरम करके आक्साइड

में परिवर्तित करने पर आक्साइड में ऐल्यूमिनियम तथा आक्सिजन का अनुपात 1.124015 पाया गया। इस प्रयोगात्मक मान से ऐल्यूमिनियम का परमाणु भार परिकलित कीजिये।(उत्तर 26.976)।

8.25 6.06324 ग्राम ऐंथ्रैसीन, $C_{14}H_{10}$ के पूर्ण दहन से 20.96070 ग्रा० कार्बन डाइ आक्साइड प्राप्त हुई। हाइड्रोजन के परमाणु भार को 1.0080 मानते हुये कार्बन का परमाणु भार निकालिये। (उत्तर 12.011)।

8.26 क्लोरोमाइसिटिन, $C_{11}H_{22}N_2O_5Cl_2$ ओषधि में विभिन्न तत्वों का प्रतिशतत्व परिकलित कीजिये।

8.27 कार्बन, हाइड्रोजन तथा आक्सिजन युक्त पदार्थ के 0.2200 ग्राम नमूने को जलाने पर 0.6179 ग्राम कार्बन डाइ आक्साइड तथा 0.1264 ग्रा० जल प्राप्त हुआ। इस पदार्थ का आनुभविक सूत्र क्या है? (स्मरण रहे कि आक्सिजन की मात्रा अन्तर से ज्ञात की जाती है।)

8.28 एक-हाइड्रोक्सीय समाधार तथा द्विप्रोटीय अम्ल की पूर्ण अभिक्रिया से एक लवण बना जिसमें 44.9%K, 18.4%S तथा 36.7%O है। इस लवण का सूत्र क्या होगा? अम्ल तथा क्षार के नाम बताइये और इस लवण के बनने की अभिक्रिया का समीकरण लिखिये।

8.29 एक शैल के वाह्य रूप से ऐसा प्रतीत होता है कि यह मैगनेसाइट (मैगनीशियम कार्बोनेट $MgCO_3$) तथा क्वार्ट्ज (SiO_2) का मिश्रण है। यह ज्ञात किया गया कि 1 ग्राम शैल को हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से अभिकृत करने पर 0.430 ग्राम कार्बन डाइ-आक्साइड बनती है। इस अभिक्रिया के लिये समीकरण लिखिये और शैल में मैगनेसाइट तथा क्वार्ट्ज के प्रतिशतत्व निकालिए।

संदर्भ ग्रन्थ :

डब्लू० एम० मैकनेविन द्वारा लिखित बर्जीलियस—पायनियर एटामिक वेट केमिस्ट (ऐतिहासिक)

जर्न० केमि० एजुकेशन, 1954, **31,** 207।

एनसाइक्लोपीडिया ब्रिटैनिका के 14वें संस्करण में "Positive Rays" शीर्षक लेख में द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी का सुन्दर विवरण है।

९

गैसों के गुणधर्म

9–1 गैस नियमों की प्रकृति

द्रवों तथा ठोसों से गैसें सर्वथा भिन्न हैं, क्योंकि किसी गैस के नमूने का आयतन गैस के ताप तथा व्यवहृत दाब पर विशेष रूप से निर्भर करता है। ताप तथा दाब में कुछ कुछ परिवर्तन करने पर भी द्रव जल के नमूने का आयतन (मान लो कि 1 कि० ग्रा० जल का आयतन) अनिवार्यतः वही रहता है। यदि जल के नमूने का दाब 1 वायु० से 2 वायु० कर दिया जाय तो इसके आयतन में 0.01% का ह्रास होगा जब कि ताप को $0°$से० से $100°$ से० करने पर आयतन में केवल 2% की वृद्धि होगी। इसके विपरीत जब वायु के एक नमूने का दाब 1 वायु० से बढ़ाकर 2 वायु० कर दिया जाता है तो इसका आयतन आधा हो जाता है और यदि ताप को $0°$ से० से $100°$ बढ़ाकर कर दिया जाता है तो आयतन में 36.6% की वृद्धि होती है।

अब हम समझ सकते हैं कि आधुनिक रसायन के विकास के प्रारम्भिक वर्षों में इन रुचिकर घटनाओं ने क्योंकर मात्रात्मक प्रयोगात्मक विधियों का व्यवहार करके प्रकृति की खोज करने की ओर वैज्ञानिकों का ध्यान आकृष्ट कर रखा था और पिछली शताब्दी में अनेक भौतिकशास्त्रियों तथा रसायनज्ञों ने गैसों के आचरण की विवेचना का सुदृढ़ सिद्धान्त खोज निकालने में क्योंकर तल्लीनता दिखाई।

इस प्रकार की उत्कंठा के अतिरिक्त गैस नियमों के अध्ययन का एक दूसरा भी कारण है जो व्यावहारिक है। यह **गैसों की माप** से सम्बद्ध है। किसी ठोस नमूने में पदार्थ की मात्रा ज्ञात करने का सबसे सुगम उपाय तुला में तौलना है। द्रवों के लिये भी यही विधि अपनाई जा सकती है, अथवा हम द्रव के नमूने का आयतन भी ज्ञात कर सकते हैं और यदि इसका भार भी जानना चाहें तो आयतन में घनत्व से, जो एक पूर्व प्रयोग द्वारा ज्ञात किया गया हो, गुणा कर सकते हैं। किन्तु गैसों के लिये सामान्यतः तौलने की विधि नहीं अपनाई जाती, क्योंकि उनके घनत्व अल्प होते हैं। इनके आयतन की अत्यन्त सुतथ्य एवं सरल माप ज्ञात आयतन वाले पात्रों के प्रयोग द्वारा की जा सकती है। किन्तु गैस के नमूने का आयतन बहुत कुछ दाब तथा ताप दोनों पर निर्भर करता है और किसी मापे हुये आयतन में गैस के भार को परिगणित करने के लिये इस निर्भरता के नियम को जानना आवश्यक है। आंशिक रूप से इसी कारणवश गैसों के दाब–आयतन-ताप गुणधर्मों का अध्ययन रसायन का एक अंग बन गया है।

गैस नियमों के अध्ययन का एक अन्य महत्वपूर्ण कारण यह है कि तनु गैस का आयतन इसके अणु-भार से एक सरल विधि से सम्बन्धित है जब कि द्रवों तथा ठोसों में कोई ऐसा सरल नियम नहीं पाया जाता। गैसों का यह सम्बन्ध (**एवोग्रैड्रो का नियम**) तत्वों के यथार्थ परमाणु भारों के सम्बन्ध में प्रारम्भिक निर्णय करने में अत्यन्त सहायक सिद्ध हुआ और अब भी व्यावहारिक दृष्टि से ज्ञात आणविक संघटन वाली गैस के सन्निकट घनत्व के प्रत्यक्ष परिकलन में अथवा अज्ञात आणविक संघटन वाली गैस की घनत्व-माप के द्वारा औसत आणविक भार के प्रयोगात्मक निश्चयन में उल्लेखनीय है। इन उपयोगों का निम्न अनुभागों में विस्तार-पूर्वक वर्णन किया जावेगा।

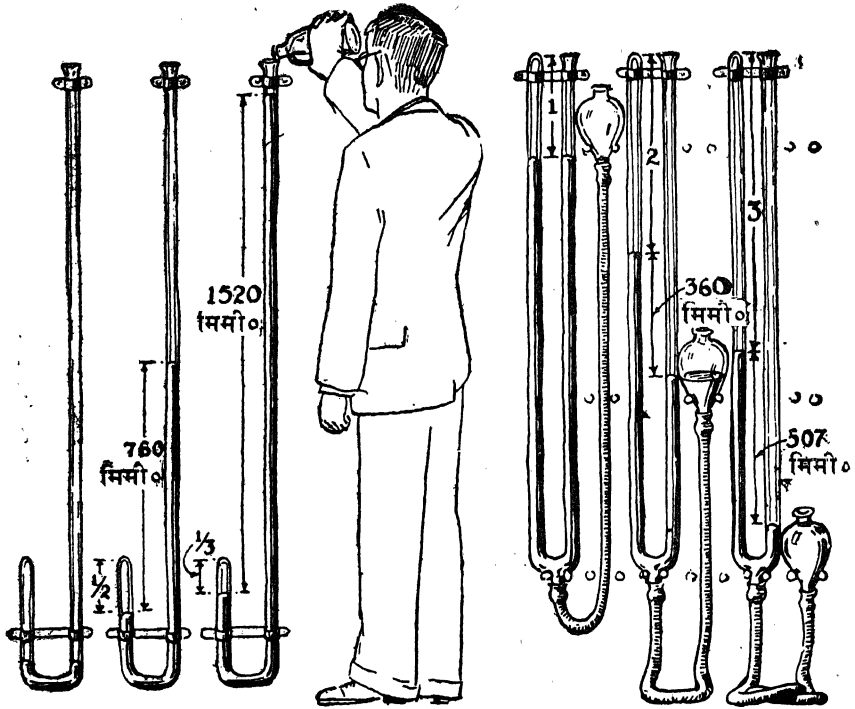
प्रयोगों द्वारा यह ज्ञात हुआ है कि **समस्त साधारण गैसें प्रायः एक ही प्रकार से आचरण करती हैं।** इस आचरण की प्रकृति **आदर्श गैस** नियमों द्वारा (संक्षेप में जिन्हें प्रायः **गैस नियम** कहते हैं) वर्णित होती है।

प्रयोगों द्वारा यह ज्ञात हुआ है कि गैस नियमों की विश्वसनीयता के अन्तर्गत, किसी गैस नमूने का आयतन तीन राशियों द्वारा निश्चित किया जा सकता है। ये हैं :—गैस का **दाब,** गैस का **ताप** तथा गैस के नमूने में **अणुओं की संख्या।** दाब पर गैस आयतन की निर्भरता बताने **वाला नियम बॉयल का नियम** कहलाता है, ताप पर आयतन की निर्भरता बताने वाला नियम **चार्ल्स तथा गे-लूसैक** का नियम और गैस के नमूने में अणुओं की संख्या पर गैस आयतन की निर्भरता बताने वाला नियम **एवोग्रैडो का नियम** कहलाता है।

इस अध्याय के अगले अनुभागों में इन तीनों नियमों को सूत्रबद्ध किया गया है और इन्हें कतिपय प्रश्नों के हल करने में व्यवहृत किया गया है। साथ ही यह भी प्रदर्शित किया गया है कि इन्हें एक ही समीकरण में संयुक्त किया जा सकता है जिसे **आदर्श गैस समीकरण** कहते हैं।

9–2 दाब पर गैस आयतन की निर्भरता—बॉयल का नियम

गैस के किसी एक नमूने के आयतन की व्यवहृत दाब पर निर्भरता को जानने के लिये आटोमोबाइल टायर-पम्प का उपयोग किया जा सकता है। इस प्रकार कोई भी अनुसन्धान-कर्त्ता पम्प के बेलन (सिलिंडर) में गैस के आयतन को पिस्टन की स्थिति को मापकर ज्ञात कर सकता है जो पम्प के हत्थे पर प्रयुक्त भार का एक फलन होता है। इससे भी सूक्ष्म अनुसन्धान के लिये चित्र 9.1 में बाईं ओर प्रदर्शित सरल उपकरण का उपयोग किया जा सकता है जिसमें काँच की एक लम्बी नली होती है और जिसका एक सिरा ऊपर मुड़ा रहता है। पारे के द्वारा ऊपर मुड़े हुये भाग में वायु के नमूने को बन्दी बना लिया जाता है। जब नली की दोनों भुजाओं में पारे का तल समान हो, जैसा कि चित्र में सबसे बाईं ओर प्रदर्शित है, तो वायु 1 वायु० दाब पर होती है।

प्रथम अध्याय में यह संकेत किया जा चुका है कि मानक वायुमण्डलीय दाब 760 मिमी० ऊँचे पारे के स्तम्भ के द्वारा व्यवहृत दाब के समतुल्य होता है। अतः यदि हम नली के खुले सिरे में से होकर पारा डालें जिससे कि दोनों भुजाओं में पारे के तल में 760 मिमी० का अन्तर हो तो गैस पर दो वायु० दाब होगा, क्योंकि 1 वायु० तो पारे के स्तम्भ के भार के कारण होगा तथा 1 वायु० इस स्तम्भ की सतह पर वायुमण्डल के दाब के कारण होगा। यह देखा जाता है कि इस दाब पर वायु के नमूने का आयतन प्रारम्भिक आयतन का आधा हो जाता है। यदि नली में और पारा छोड़ा जाय जिससे कि पारे के दोनों स्तम्भों के तल में 1520 मिमी० या 2 वायु० का अन्तर हो जाय और इस प्रकार वायु पर कुल मिलाकर 3 वायु० दाब कर लिया जाय तो बन्द वायु का आयतन प्रारम्भिक आयतन का एक तिहाई हो जावेगा।

चित्र 9.1 बॉयल के नियम को प्रदर्शित करने वाला सामान्य उपकरण जिसके द्वारा किसी आयतन की गैस की निर्भरता प्रयुक्त दाब पर सिद्ध की जा सकती है।

इस प्रकार के प्रयोगों से यह स्पष्ट हो गया है कि प्रायः सभी गैसों के लिये **स्थायी ताप पर गैस के नमूने का आयतन दाब के व्युत्क्रमानुपाती है**--अर्थात् इन दशाओं में दाब तथा आयतन का गुणनफल स्थिर है :

$PV=$ स्थिरांक (ताप स्थिरांक=गैस स्थिरांक, मोलों में) ....(1)

यह समीकरण बॉयल के नियम को व्यक्त करता है। इस समीकरण को प्रयोगात्मक आँकड़ों के आधार पर राबर्ट बॉयल (1627-1691) नामक एक अंग्रेज प्राकृत वैज्ञानिक ने 1662 ई० में प्राप्त किया था।

बॉयल का नियम गैसों के आचरण को प्रह्रासित दाब तथा बर्द्धित दाब दोनों ही के अन्तर्गत बताता है। प्रह्रासित दाब पर गैस के आचरण का अध्ययन चित्र 9.1 में दाईं ओर प्रदर्शित उपकरण के द्वारा किया जा सकता है। यह उपकरण बाईं ओर प्रदर्शित उपकरण से काफी साम्य रखता है। थोड़ा-सा पारा निकालने के लिए इसमें काँच के कुण्ड से सज्जित रबड़ की नली एक अच्छे साधन का काम देती है।

यदि नली में बन्द गैस नमूने के आयतन को 1 वायु० पर मापा जाय (जब नली की दोनों भुजाओं में पारे के तल हों जैसा कि बाईं ओर के चित्र में प्रदर्शित है) और फिर कुछ पारा निकाल लिया जाय जिससे कि नली की बन्द भुजा की अपेक्षा खुली भुजा में पारे का तल

नीचे गिर कर 380 मिमी॰ हो जाय तो गैस नमूने का आयतन प्रारम्भिक मान से ठीक दूना होगा। 380 मिमी॰ पारे के कारण $\frac{1}{2}$ वायु॰ दाब होता है और इस पारे के कारण यह दाब वायुमण्डल के दाब का विरोध करता है। अतः बन्द **गैस नमूने** पर क्रियाशील दाब 1 वायु॰ तथा $\frac{1}{2}$ वायु॰ के अन्तर के बराबर होगा अथवा यह $\frac{1}{2}$ वायु॰ है। फलानुसार इन दशाओं में भी आयतन तथा दाब में **व्युत्क्रम समानुपातिकता** पाई जाती है जब कि दाब तथा आयतन का गुणनफल स्थिर रहता है।

यदि इस प्रणाली में से अधिक पारा निकाल लिया जाय जिससे कि दोनों भुजाओं में पारे के तल का अन्तर 507 मिमी॰ हो जाय तो गैस नमूने का आयतन प्रारम्भिक मान का 3 गुना हो जायगा। 507 मिमी॰ ऊंचे पारे के स्तम्भ से $\frac{2}{3}$ वायु॰ दाब होता है जो अंशतः वायुमण्डल के दाब का विरोध करता है जिससे गैस पर $\frac{1}{3}$ वायु॰ दाब बच रहता है। पुनः दाब तथा आयतन का गुणनफल प्रारम्भिक मान के तुल्य आता है।

कुछ उदाहरणों के द्वारा बॉयल के नियम के व्यावहारिक उपयोग स्पष्ट किये जा रहे हैं :—

उदाहरण 1 : 730 मिमी॰ पारे के दाब पर एक गैस नमूने का आयतन 1000 मिली॰ निकला। 760 मिमी॰ पारे या सामान्य वायुमण्डलीय दाब पर इसका क्या आयतन होगा ?

हल : माना कि दिये गये प्रारम्भिक दाब, (730 मिमी॰ Hg) तथा आयतन (1000 मिली॰) क्रमशः p_1 तथा V_1 हैं। यदि परिवर्तित दाब 760 मिमी॰ Hg को p_2 मान लें तो परिवर्तित आयतन, जिसे हमें ज्ञात करना है V_2 होगा। बॉयल के नियमानुसार (समीकरण 1) हम जानते हैं कि गुणनफल स्थिर रहता है अतः

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

अथवा 730 मिमी॰ Hg × 1000 मिली॰ = 760 मिमी॰ × V_2

$$\text{या } V_2 = \frac{730 \text{ मिमी॰ Hg}}{730 \text{ मिमी॰ Hg}} \times 1000 \text{ मिली॰} = \mathbf{960 \text{ मिमी॰}}$$

इस प्रश्न को हल करने की एक दूसरी विधि है जिसमें अधिक सोचने की आवश्यकता पड़ती है, किन्तु इससे त्रुटियाँ नहीं होतीं। हम यह जानते हैं कि बॉयल का नियम इस रूप में रहता है कि आयतन में दोनों दाबों के अनुपात के तुल्य किसी गुणनखण्ड के बराबर परिवर्तित होता है। अतः हम अन्तिम आयतन को प्रारम्भिक आयतन में $\frac{730}{760}$ अनुपात से गुणा करके प्राप्त कर सकते हैं (यह हमें ज्ञात है कि $\frac{730}{760}$ अनुपात से गुणा करना ठीक नहीं क्योंकि दाब में वृद्धि होने से आयतन में ह्रास होता है अतः गुणनखण्ड 1 से कम होगा)। अतः अभीष्ट आयतन के रूप में हमें

$$\frac{730}{760} \times 1000 \text{ मिली॰} = 960 \text{ मिली॰ प्राप्त होता है।}$$

प्रत्येक प्रश्न को मस्तिष्क में स्थूल रूप में हल कर लेने का अभ्यास करना चाहिये जिससे परिकलन द्वारा प्राप्त उत्तर की पुष्टि हो सके। प्रस्तुत प्रश्न में हम यह देखते हैं कि दाब में 30 मिमी॰ Hg की वृद्धि हुई है जो लगभग 4% है अतः आयतन को भी 4% घटना चाहिये। 1000 मिली॰ का 4% 40 मिली॰ के बराबर है अतः उत्तर 960 मिली॰ के लगभग होगा।

ऊपर के द्वितीय परिकलन में $\frac{730}{760}$ भिन्न प्राप्त होती है जिसमें दोनों संख्याओं के साथ मिमी० Hg इकाइयाँ नहीं हैं। इस प्रकार जब दो राशियाँ एक ही इकाई में मापी जायँ तो इकाइयों के प्रदर्शित करने की आवश्यकता नहीं होती। अतः आगे प्रश्नों को हल करते समय जहाँ कहीं भी दो तापों या दाबों का अनुपात आवेगा, वहाँ संख्याओं का अनुपात ही लिखा जावेगा।

उदाहरण 2 : 1500 पौंड प्रति वर्ग इंच दाब पर 2 घनफुट आयतन वाली आक्सिजन टंकी में आक्सिजन का कितना भार रखा जा सकता है? 1 वायु० दाब तथा कमरे के ताप (18^0 से०) पर आक्सिजन का घनत्व 1.34 ग्रा०/ली० है।

हल : पहले हम टंकी के आयतन को लीटरों में और दाब को वायुमण्डलों में परिवर्तित करेंगे। 1 घन फुट में लिटरों की संख्या ज्ञात करने के लिये यह याद रखना होगा कि 2.54 सेमी०=1 इंच। अतः 1 घन फुट में $(12 \times 2.54)^3$ सेमी०^3$=30.48^3$ $=28316$ सेमी०^3 होंगे या 1 घनफुट=28.32 लिटर अतः 2 घनफुट आयतन की टंकी 56.6 ली० के तुल्य होगी। प्रथम अध्याय के अनुसार हमें यह भी ज्ञात है कि 1 वायु० दाब=14 7 पौंड प्रति वर्ग इंच। अतः टंकी में वायुमण्डलों में दाब=1500/14.7 वायु०=102 वायु०। बॉयल नियम को व्यवहृत करने पर हम यह देखते हैं कि 102 वायु० पर 56.6 लिटर गैस का आयतन दाब को 102 वायु० से 1 वायु० तक घटाने पर 102 गुना अधिक हो जायगा

$$\frac{102}{1} \times 56.61 = 5773 \text{ ली०}$$

आक्सिजन के इस आयतन का भार आयतन और घनत्व (1.34 ग्रा०/ली०) का गुणफल होगा अर्थात् 730 ग्रा० होगा जिसे 454 से भाग देने पर पौंडों में भार मिलेगा, क्योंकि 1 पौंड में 454 ग्राम होते हैं। यह भार 17 पौंड हुआ। अतः इस दाब पर टंकी में जितनी आक्सिजन होगी उसका भार 17.0 पौंड है।

अभ्यास

9.1 यदि स्थिर ताप पर एक गैस नमूने का दाब दुगुना कर दिया जाय तो इसके आयतन में कितना परिवर्तन होगा? यदि आयतन दुगुना कर दिया जाय तो दाब में क्या परिवर्तन होगा?

9.2 एक रसायनज्ञ ने एक काँच के उपकरण में भरे गैस-नमूने से काम करते समय 0.1000 मिमी० पारे के दाब पर गैस का आयतन 2000 मिली० देखा। यदि इसका दाब 1 वायु० कर दिया जाय तो आयतन क्या होगा?

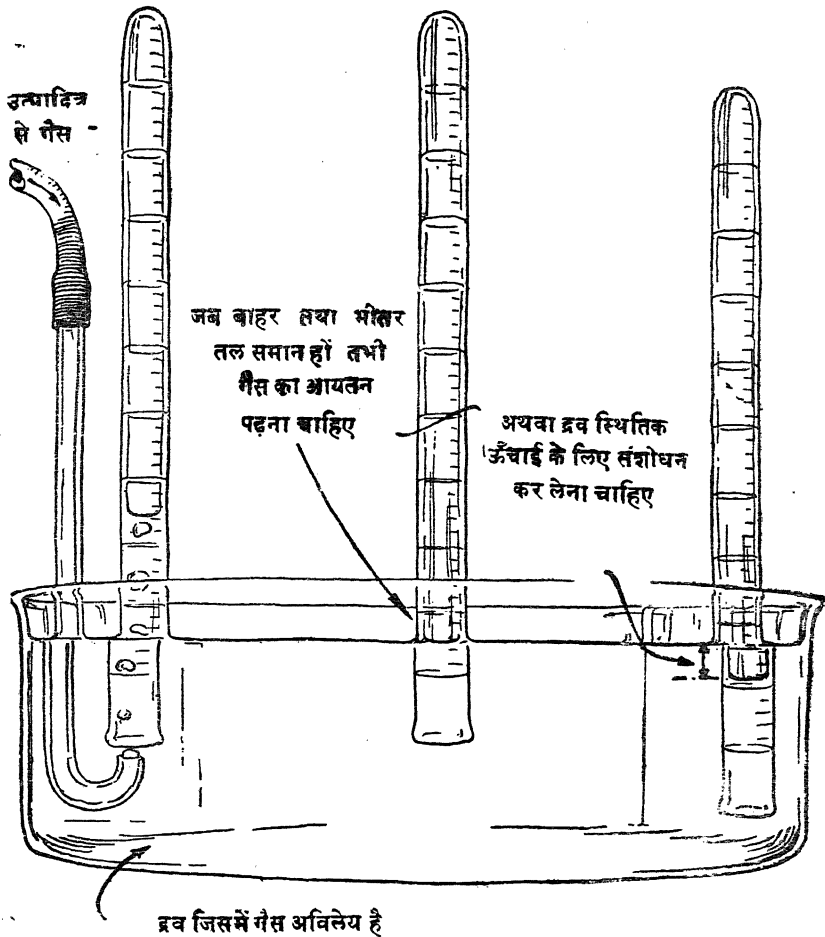
गैस मिश्रण के घटकों के आंशिक दाब

प्रयोग द्वारा (डाल्टन, 1801) यह ज्ञात हुआ कि एक ही दाब पर रखे दो गैस नमूनों को यदि मिश्रित कर दिया जाय तो आयतन में कोई परिवर्तन नहीं होता। यदि ये दोनों नमूने प्रारम्भ में एक ही आकार के पात्रों में हों तो मिश्रण पूर्ण हो जाने के पश्चात् प्रत्येक पात्र में गैस अणुओं का मिश्रण वर्तमान होगा जिसमें आधे अणु एक प्रकार की गैस के और आधे अणु दूसरे प्रकार की गैस के होंगे। यह कल्पना करना तार्किक होगा कि इस मिश्रण में प्रत्येक गैस $\frac{1}{2}$ वायु० का दाब लगाती है और दूसरी गैस मानो उपस्थित ही नहीं है। **डाल्टन**

का आंशिक दाब का नियम बतलाता है कि गैस मिश्रण में प्रत्येक प्रकार के गैस अणु उतना ही दाब लगाते हैं जितना कि वे अकेले उपस्थित होने पर लगाते तथा

मिश्रण में विभिन्न गैसों द्वारा लगाये गये आंशिक दाबों का योग उनका पूर्ण दाब होता है।

जल के बाष्प दाब के लिये संशोधन

यदि किसी गैस नमूने को जल के ऊपर एकत्र किया जाय (चित्र 9.2) तो गैस का दाब अंशतः इसमें मिली जल-बाष्प के कारण भी होता है। द्रव जल के साथ सन्तुलित अवस्था में गैस में वर्तमान जल बाष्प के कारण जो दाब होता है वह जल के बाष्प दाब के समतुल्य होता है। परिशिष्ट 3 में विभिन्न तापों पर बाष्प दाब के मान दिये गये हैं।

चित्र 9.2 जल के ऊपर एकत्र की गई गैस के आयतन के मापने को प्रदर्शित करने वाला आरेख।

जल के बाष्प-दाब के लिये जिस भाँति संशोधन किया जाता है वह निम्न उदाहरण से स्पष्ट हो जायगा—

उदाहरण 3 : एक प्रयोग द्वारा पोटैसियम क्लोरेट, $KClO_3$ की एक निश्चित मात्रा से उन्मुक्त आक्सिजन ज्ञात की गई। इस लवण की 2 ग्राम मात्रा को तौलकर, उत्प्रेरक का काम करने वाले मैंगनीज़ डाइ आक्साइड की कुछ मात्रा मिला कर, एक परीक्षा नली में रख दिया गया जिसमें एक काग तथा निकास नली लगी हो। यह निकास नली एक बोतल को जाती है जिसमें पानी भरा रहता है और जो एक गैस द्रोणिका में उल्टा रखा रहता है। अब परख नली को गरम किया जाता है और जब तक गैस निकलनी बन्द नहीं हो जाती यह क्रिया चालू रक्खी जाती है। उन्मुक्त गैस का आयतन 59 मिली० ज्ञात हुआ। यदि प्रयोग के समय ताप 18° से० और दाब 748.3 मिमी० Hg रहा हो तो उन्मुक्त आक्सिजन का भार क्या होगा ? अनुगणित प्राप्ति की तुलना में यह कितनी है ?

हल : 748.3 मिमी० Hg के तुल्य वायुमण्डलीय दाब, अंशतः बोतल में एकत्र आक्सिजन के दाब से तथा अंशतः पानी में बुदबुदाते समय आक्सिजन द्वारा विलयित जल बाष्प के दाब से संतुलित होता है। परिशिष्ट 3 के अनुसार 18° से० पर जल का बाष्प दाब 15.5 मिमी० Hg है। तदनुसार बोतल में आक्सिजन का दाब 748.3 मिमी० से इतनी मात्रा में कम होगा अर्थात् 748.3–15.5=732.8 मिमी० Hg होगा।

अब हम यह ज्ञात करेंगे कि मानक दाब, 760 मिमी०, पर उन्मुक्त आक्सिजन गैस का आयतन कितना होगा। 732.8 मिमी० दाब पर आक्सिजन का आयतन 591 मिली० है। हमें यह ज्ञात है कि संपीडित होने पर गैसों का आयतन घटता है अतः उच्चतर दाब, 760 मिली० पर यह आयतन 591 मिली० से कम होगा।

591 को $\frac{732.8}{760}$ भिन्न से गुणा करना होगा

760 मिमी० Hg पर आक्सिजन का आयतन $=\frac{732.8}{760}\times 591$ मिली०

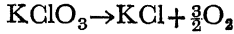
$=570$ मिली०

पिछले उदाहरण (उदाहरण 2) में 1 वायु दाब तथा 18° से० पर आक्सिजन का घनत्व 1.34 ग्रा०/ली० दिया जा चुका है—अर्थात् 1.34 ग्रा० प्रति 1000 मिली०। इन दशाओं में 570 मिली० आक्सिजन का भार सरलता से परिकलित किया जा सकता है जो प्रस्तुत उदाहरण के प्रथम प्रश्न का उत्तर है।

उन्मुक्त आक्सिजन का भार $\frac{570}{1000}\times 1.34=$ **0.764 ग्रा०**

यह ध्यान देने की बात है कि उन्मुक्त आक्सिजन का भार कितनी सरल विधि से 1 मिग्रा० की सुतथ्यता तक ज्ञात किया जा सकता है—बस, केवल हमें स्थूल आयतन की माप (1 मिली० तक) करनी होगी।

द्वितीय प्रश्न के उत्तर के लिये हमें 2 ग्रा० पोटैसियम क्लोरेट से आक्सिजन की अनुगणित प्राप्ति की परिकलना करनी होगी। पोटैसियम क्लोरेट के अपघटन का समीकरण इस प्रकार है—

$$KClO_3 \rightarrow KCl + \frac{3}{2}O_2$$

(ध्यान रहे कि कभी-कभी समीकरण में अणुओं को भिन्नात्मक संख्या में प्रदर्शित करना सुविधाजनक होता है)। हम देखते हैं कि $KClO_3$ के एक ग्राम सूत्र भार या 122.5 ग्रा० से आक्सिजन के 3 ग्राम-परमाणु या 48.0 ग्राम उन्मुक्त होने चाहिये, अतः

2 ग्रा० पोटैसियम क्लोरेट से $\frac{48.0}{122.5} \times 2.00$ ग्रा०

$= 0.786$ ग्राम आक्सिजन उन्मुक्त होगी।

उन्मुक्त आक्सिजन की प्रेक्षित मात्रा अनुगणित मात्रा से 0.022 ग्रा० या 2.8% कम है।

किसी प्रश्न के हल करने में बॉयल के नियम को व्यवहृत करते समय अपने परिकलनों को सदैव यह निश्चित करते हुए दोहराइये कि प्रश्न में दाब में परिवर्तन से आयतन में वृद्धि होगी या ह्रास, और तब अपने उत्तर को इस निर्णय के आधार पर परिपुष्ट कीजिये।

अभ्यास

9.3 (क) 25° से० पर एक गैस का कुछ आयतन जल के ऊपर एकत्र किया गया। इसका मापित दाब 750.0 मिमी० Hg था। इसमें से कितना दाब जलबाष्प के कारण होगा और कितना गैस के कारण ?

(ख) यदि ताप और दाब को स्थिर रखते हुये शुष्कक द्वारा जलबाष्प विलग कर दी जाय तो गैस का दाब क्या होगा ?

9-3 ताप पर गैस आयतन की निर्भरता

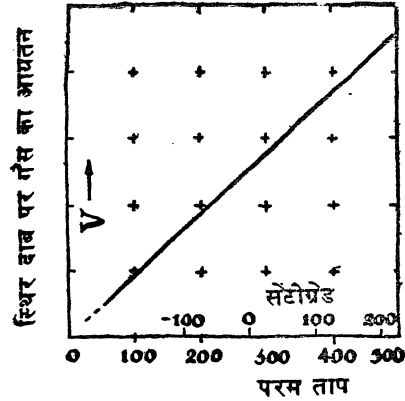
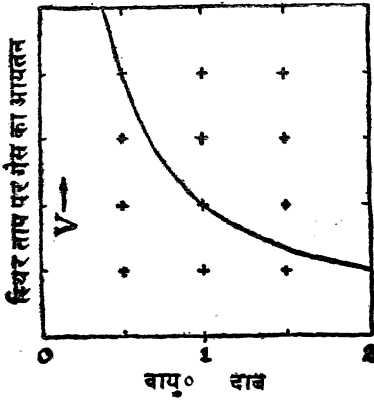
चार्ल्स तथा गे-लुसैक का नियम

बॉयल के नियम की खोज के पश्चात् 100 वर्षों से भी अधिक तक गैस के आयतन की ताप निर्भरता का पता नहीं लग सका। तब जाकर सन् 1787 ई० में फ्रांसीसी भौतिकशास्त्री जाक अलेक्जांड्र चार्ल्स (1746-1828) ने यह सूचित किया कि ताप में समान वृद्धि होने पर विभिन्न गैसें समान भिन्नात्मक मात्रा में प्रसरित होती हैं। इंगलैंड में डाल्टन द्वारा सन् 1801 ई० में ये अध्ययन किये जा रहे थे और सन् 1802 ई० में जोसेफ लुई गे लुसैक (1778-1850) ने इस कार्य को आगे बढ़ाते हुये प्रति सेंटीग्रेड अंश पर प्रसरण की मात्रा निश्चित की। उसने यह ज्ञात किया यदि 0° से० से ऊपर गैसों को गरम किया जाता है तो 0° से० ताप से ऊपर उनके आयतन में प्रति सेण्टीग्रेड अंश पर $\frac{1}{273}$ की वृद्धि होती है। फलतः 0° से० पर जिस गैस का आयतन 273 मिली० होगा, 1° से० पर उसी दाब पर इसका आयतन 274 मिली० हो जायगा, 2° से० पर 275 मिली० तथा 100° से० 373 मिली० आदि।

अब हम गैस आयतन की ताप पर निर्भरता को चार्ल्स तथा गे-लुसैक नियम के रूप में निम्न प्रकार वर्णित कर सकते हैं :

"यदि किसी गैस नमूने का दाब और ग्राम अणुओं (मोलों) की संख्या स्थिर हो तो इस गैस नमूने का आयतन चरम ताप का समानुपाती होगा।"

V = स्थिरांक × T (यदि दाब स्थिर हो और अणुओं की संख्या स्थिर हो)

आपको पता चलेगा कि चरम ताप पर आयतन की निर्भरता प्रत्यक्ष आनुपातिकता है जबकि आयतन दाब का व्युत्क्रमानुपाती है। इन दोनों सम्बन्धों की प्रकृति चित्र 9.3 द्वारा स्पष्ट की गई है।

चित्र 9.3 बाईं ओर, स्थाई ताप पर अणुओं की स्थिर संख्या वाले नमूने के आयन की दाब पर निर्भरता को प्रदर्शित करने वाला वक्र। दाईं ओर, इन्हीं अवस्थाओं में आयतन की ताप पर निर्भरता को प्रदर्शित करने वाला वक्र।

चार्ल्स तथा गे-लुसैक नियम का उपयोग प्रश्नों को हल करने में जिस प्रकार किया जाता है वह नीचे दिये गये उदाहरण से स्पष्ट हो जायगा।

मानक अवस्थायें

गैसों के आयतनों को 0° से० तथा 1 वायु० दाब पर व्यक्त करने की प्रथा है। यह ताप और दाब **मानक अवस्थायें** हैं। जब किसी गैस के आयतन को इस ताप तथा दाब पर परिकलित करते हैं तो उस गैस नमूने को **मानक अवस्थाओं में परिकलित हुआ बताते हैं।**

उदाहरण 4 : 25° से० तथा 1 वायु० पर 1 ग्राम मेथेन का आयतन 1513 मिली० है। मानक अवस्थाओं पर इसका आयतन क्या होगा ?

हल : हमें 0° से० पर उस गैस नमूने का आयतन निकालना है जिसका आयतन 25° से० पर 1513 मिली० है अथवा परम तापमापक्रम में परिवर्तित करने पर 273°K पर गैस नमूने का आयतन निकालना है जिसका आयतन 298° K पर 1513 मिली० है।

गैस को ठंडा करने पर उसका आयतन घटता है तद्नुसार उच्च ताप पर हमें आयतन को-$\frac{273}{298}$ से गुणा करना होगा न कि इस भिन्न के उत्क्रम द्वारा। इस प्रकार मानक अवस्थाओं पर गैस का आयतन $= \frac{273}{298} \times 1513$ मिली०
$= 1386$ मिली०

दाब तथा ताप दोनों में परिवर्तन होने पर गैस आयतन का संशोधन

किसी गैस के एक दाब तथा ताप से दूसरे दाब तथा ताप में लाने पर किसी उसके आयतन में जो परिवर्तन होगा उसे बॉयल के नियम तथा चार्ल्स और गे-लुसैक के नियम द्वारा सीधी विधि से परिकलित किया जा सकता है, जो निम्नांकित उदाहरण में प्रत्यक्ष हो जायगा।

उदाहरण 5 : 100^0 से० तथा ८०० मिमी० दाब पर एक गैस नमूने का आयतन 1200 मिली० है। इसे मानक अवस्थाओं में परिणत कीजिये।

हल : दाब के परिवर्तन को परिशुद्ध करने के लिये हम प्रारम्भिक आयतन में दाबों के अनुपात से गुणा करके तथा ताप में परिवर्तन को ठीक करने के लिये तापों के अनुपात से गुणा करके इस प्रश्न को हल कर सकते हैं। प्रत्येक अनुपात के लिये हमें यह निर्णय करना होगा कि संशोधन एक से अधिक होगा या इससे कम।

इसप्रश्न में गैस प्रारम्भ से ही 1 वायु० (760 मिली०) से अधिक दाब पर है अतः जब दाब घटकर 1 वायु० हो जावेगा तो यह प्रसरित होगी। फलतः दाब गुणांक $\frac{760}{800}$ न होकर $\frac{800}{760}$ होगा। ठंडी करने पर यही गैस संकुचित (आयतन में) होगी अतः ताप गुणांक $\frac{373}{273}$ न होकर $\frac{273}{373}$ होगा। अतः हम लिख सकते हैं कि :—

$V = \frac{800}{760} \times \frac{273}{373} \times 1200$ मिली० $=$ **925 मिली०**

यह विधि किसी भी दाब-आयतन-ताप सम्बन्धी गैस के प्रश्न के हल करने में प्रयुक्त की जा सकती है, हाँ नमूने में अणुओं की संख्या स्थिर होनी चाहिए।

चरम ताप मापक्रम

चार्ल्स तथा गे-लुसैक के नियम की खोज के फलस्वरूप ताप के परम शून्य की विचारधारा का विकास हुआ। परम शून्य वह ताप होगा जिस पर आदर्श गैस का आयतन शून्य होगा। कुछ वर्षों तक (1848 तक) परम ताप मापक्रम को गैस तापमापी के द्वारा ही व्यक्त किया जाता रहा और स्थिर दाब पर परम ताप को गैस के आयतन के समानुपाती माना जाता रहा। लार्ड केल्विन ने ऊष्मागतिकी के नियमों पर आधृत एक परम ताप मापक्रम का सूत्रीकरण किया। यही वह परम ताप मापक्रम है जो अब मान्य है और जिसकी विवेचना अध्याय 1 में की जा चुकी हैं। निम्न तापों के अतिरिक्त हाइड्रोजन गैस तापमापी केल्विन मापक्रम के ही समान होता है और विस्तृत रूप से काम में लाया जाता है।

निम्न ताप प्राप्त करने की सामान्य विधियों के द्वारा (गैसों के संपीडन तथा प्रसरण) प्रत्येक गैस का द्रवीकरण किया जा चुका है। हीलियम, जिसका क्वथनांक निम्नतम होता है, $4.2^0\,K$ पर उबलती है। द्रव हीलियम को निम्न ताप पर क्वथन करके सन् 1923 में हालैंड स्थित लीडेन में कार्य करते हुए एच० केमरलिंग जोनेस (1853-1936) ने $0.82^0\,K$ ताप प्राप्त किया। उस समय ऐसा प्रतीत होता था कि

अत्यन्त निम्न ताप की अन्तिम सीमा यही है किन्तु 1927 में एक अमेरिकी भौतिक-रसायनज्ञ, विलियम एफ० गियाक (जन्म 1895 ई०) ने अत्यन्त निम्न ताप प्राप्त करने की एक नवीन विधि को प्रस्तावित करते हुए उसे कार्य रूप में परिणत कर दिया। इसमें सम-चुम्बकीय* पदार्थ, जो पहले से द्रव हीलियम द्वारा ठंडा किया हुआ रहता है, उसका **विचुम्बकन** किया जाता है। इस प्रकार 0.001° K तक का ताप प्राप्त किया जा चुका है।

अभ्यास

9.4 स्थिर ताप पर रखी हुई गैस को किस ताप तक गरम किया जाय कि 0° से० पर आयतन की तुलना में अब इसका आयतन दुगुना हो जाय ?

9.5 21° से० तथा 780 मिमी० पारे के दाब पर कार्बन डाइ आक्साइड के एक नमूने का आयतन 450 मिली० हैं। मानक अवस्थाओं पर इसका आयतन क्या होगा ?

9.6 (क) 200° से० ताप तथा 1 वायु० दाब पर एक गुब्बारे में 10,000 मी०^3 (घनमीटर) गरम वायु है। यह बताइये कि 18° से० तथा 1 वायु० पर इसका आयतन कितना होगा ?

(ख) यदि 18° से० तथा 1 वायु० पर वायु का घनत्व 1.21 ग्रा०/ली० हो तो इस वायु का भार कितना होगा ?

(ग) 18° से० तथा 1 वायु० पर 10,000 मी०^3 वायु का भार क्या होगा ?

(गुब्बारे के द्वारा विस्थापित वायु की मात्रा इतनी ही है। दोनों भारों के मध्य का अन्तर गुब्बारे की **उत्तोलन शक्ति** होगा)।

9-4 एवोगैड्रो का नियम

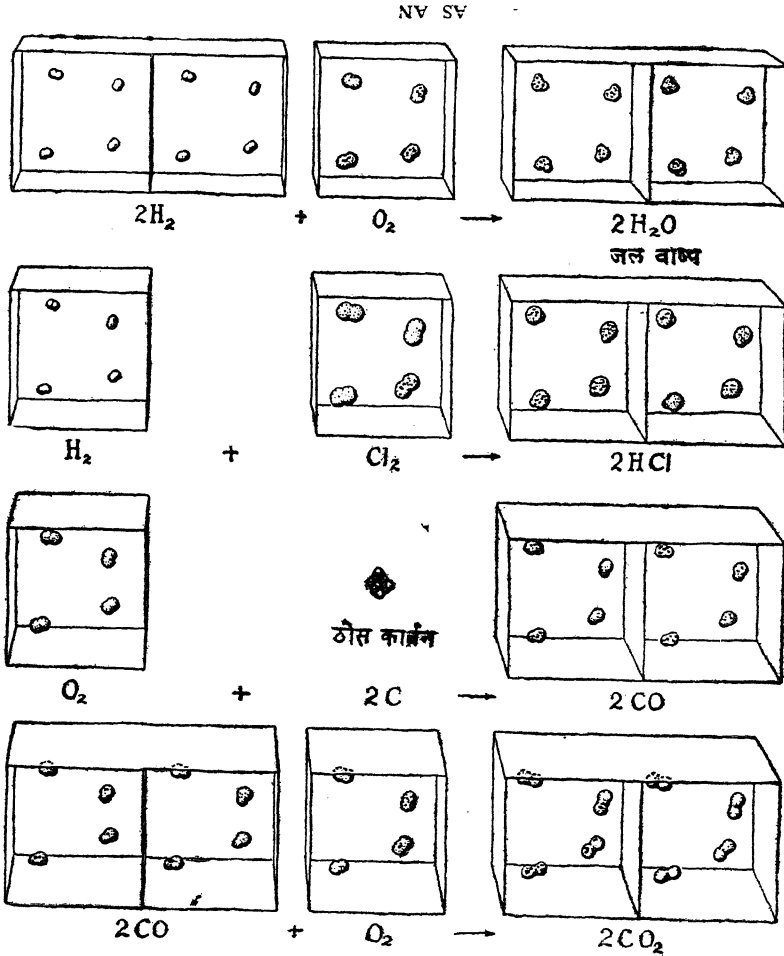
सन् 1805 में गे-लुसैक ने वायु में आक्सिज़न का आयतन-प्रतिशतत्व निकालने के लिये प्रयोगों की शृंखला प्रारम्भ की। इस कार्यविधि में उसने एक महत्वपूर्ण खोज की। ये प्रयोग वायु में हाइड्रोजन के अल्प आयतन को मिलाकर, मिश्रण के बिस्फोट द्वारा सम्पन्न किये गये और फिर अवशिष्ट गैस में यह परीक्षा की गई कि आक्सिजन या हाइड्रोजन की अधि-मात्रा विद्यमान थी अथवा नहीं। जब उसे एक सरल सम्बन्ध प्राप्त हुआ तो वह विस्मित रह गया : जल बनाने के लिये 1000 मिली० आक्सिजन के साथ ठीक 2000 मिली० हाइड्रोजन की आवश्यकता हुई। परस्पर अभिक्रिया करने के लिये गैसों के आयतन सम्बन्धी अध्ययन को आगे बढ़ाते हुये उसने यह ज्ञात किया कि 1000 मिली० हाइड्रोजन क्लोराइड पूरे 1000 मिली० ऐमोनिया के साथ संयोग करता है और 1000 मिली० कार्बन मोनो-ऑक्साइड 500 मिली० आक्सिजन के साथ संयोग करके 1000 मिली० कार्बन डाइ आक्साइड बनाता है। इन प्रेक्षणों के आधार पर उसने **आयतनों के संयोजन-नियम** को निम्नवत् सूत्रबद्ध किया—

गैसों के वे आयतन जो परस्पर अभिक्रिया या किसी रासायनिक अभिक्रिया के फलस्वरूप उत्पन्न होते हैं छोटी इकाइयों के अनुपात के रूप में होते हैं।

इस प्रकार के अनुकल्पित नियम के लिये एक सरल सैद्धान्तिक व्याख्या की आवश्यकता हुई और 1811 ई० में ट्यूरिन विश्वविद्यालय के भौतिकी के प्रोफेसर एमाडियो एवोगैड्रो

*समचुम्बकीय पदार्थ वह पदार्थ है जो किसी शक्तिशाली चुम्बकीय क्षेत्र में जैसा कि चुम्बक के दो ध्रुवों के मध्य रहता है, गति करने की प्रवृत्ति रखता है। विषमचुम्बकीय पदार्थ इस क्षेत्र से बाहर भगना चाहता है।

(1776-1856) ने इस नियम की विवेचना के हेतु एक परिकल्पना प्रस्तावित की। एवोगैड्रो की परिकल्पना इस प्रकार थी: **समान अवस्थाओं में सभी गैसों के समान आयतनों में अणुओं की संख्यायें समान होती हैं** । इस परिकल्पना की सम्यक परिपुष्टि आदर्श आचरण से लेकर आदर्श गैसों तक की यथार्थता के लिये की गई। अब यह नियम बन गया है जिसे **एवोगैड्रो का नियम कहते हैं** ।*

गत शताब्दी में एवोगैड्रो के नियम के द्वारा तत्वों के परमाणु भारों को स्वीकार करते समय उनके समतुल्य भारों के गुणजों को निश्चित करने के लिये सबसे सन्तोषजनक

चित्र 9.4 रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेने वाली गैसों के सापेक्ष आयतन।

*डाल्टन ने विचार करने के पश्चात अपनी इस परिकल्पना का त्याग कर दिया था कि गैसों के समान आयतन में परमाणुओं की संख्या बराबर होगी। उसके मस्तिष्क में यह विचार ही नहीं उठ पाया कि प्राथमिक पदार्थ बहु-परमाणुक अणुओं के रूप में (H_2, O_2) रह सकते हैं।

एवं विश्वसनीय विधि प्राप्त हुई। इसके लिये जो तर्क दिये गये, वे अगले अनुभागों में विवेचित होंगे। किन्तु रसायनज्ञ इस नियम की महत्ता से सन् 1811 से 1858 ई० तक अपरिचित रहे। तभी इटैलियन रसायनज्ञ स्टैनिस्लाओ कैनिजारो (1826-1910) ने, जो जेनेवा में कार्य कर रहा था, इस नियम को क्रमबद्ध रूप में व्यवहृत करने की विधि बताई जिसके फलस्वरूप तुरन्त ही तत्वों के शुद्ध परमाणु भार एवं यौगिकों के शुद्ध सूत्र से सम्बद्ध अनिश्चित मतभेद समाप्त हो गये। 1858 ई० के पूर्व अनेक रसायनज्ञ जल के सूत्र को HO मानते रहे और आक्सिजन के परमाणु भार को 8 किन्तु इसी वर्ष के पश्चात् से जल का सूत्र H_2O सर्वमान्य हुआ।*

एवोगैड्रो का नियम और संयोजन आयतन का नियम

एवोगैड्रो नियम के लिये यह आवश्यक है कि गैसीय अभिकारकों एवं अभिक्रियाफलों के आयतनों (समान दशाओं में) में जो अनुपात हों वे सन्निकटतः छोटी संख्यायें हों। किसी रासायनिक अभिक्रिया में अभिकारकों एवं अभिक्रियाफलों के अणुओं की संख्यायें पूर्णांक अनुपात में होती हैं और ये अनुपात सापेक्ष गैस आयतन प्रदर्शित करते हैं। चित्र 9.4 में कुछ रेखाचित्र हैं जिनमें कई अभिक्रियाओं द्वारा इसका स्पष्टीकरण है। इन रेखाचित्रों में प्रत्येक घन 4 गैस अणुओं द्वारा अधिकृत आयतन को प्रदर्शित करता है।

9-5 तत्वों के शुद्ध परमाणु भार निकालने में एवोगैड्रो नियम का प्रयोग

सन् 1858 में कैनिजारो ने तत्वों के शुद्ध सन्निकट परमाणु भारों के चुनाव में एवोगैड्रो नियम का जिस प्रकार से व्यवहार किया वह निम्न प्रकार है—

किसी पदार्थ के अणुभार को हम मानक अवस्थाओं में 22.4 लिटर उस गैसीय पदार्थ के भार के तुल्य (ग्रामों में) स्वीकार करेंगे। (कोई दूसरा आयतन भी प्रयुक्त हो सकता है किन्तु तब परमाणु भार के लिये दूसरा संगत आधार मानना पड़ेगा)। तब यह सम्भव है कि किसी एक तत्व के अनेक यौगिकों में से कम से कम एक यौगिक के प्रति अणु में तत्व का केवल एक परमाणु हो। तब इस यौगिक के मानक गैस आयतन में इसके तत्व का भार ही इसका परमाणु भार होगा।

हाइड्रोजन के गैसीय यौगिकों में प्रति मानक आयतन के भार एवं प्रति मानक आयतन में प्राप्त हाइड्रोजन के भार निम्न प्रकार हैः—

	गैस का भार ग्रामों में	प्राप्य हाइड्रोजन का भार ग्रामों में
हाइड्रोजन (H_2)	2	2
मेथेन (CH_4)	16	4
एथेन (C_2H_6)	30	6
जल (H_2O)	18	2
हाइड्रोजन सल्फाइड (H_2S)	34	2
हाइड्रोजन सायनाइड (HCN)	27	1
हाइड्रोजन क्लोराइड (HCl)	36	1
ऐमोनिया (NH_3)	17	3
पिरिडीन (C_5H_5N)	79	5

*रसायनज्ञों द्वारा सन् 1811 से 1858 तक एवोगैड्रो के नियम को मान्यता न मिल सकने के कारण ऐसा प्रतीत होता है कि उस समय यह धारणा बन चुकी थी कि अणु "सैद्धान्तिक" है अतः उनके प्रति गम्भीर विचारणा की आवश्यता नहीं है।

हाइड्रोजन के इन तथा अन्य समस्त यौगिकों में मानक गैस आयतन में हाइड्रोजन का न्यूतम भार 1 ग्राम पाया गया और पूरा भार न्यूनतम भार का पूर्णांक गुणज। अत: 1 को हाइड्रोजन के परमाणु भार के रूप में स्वीकार किया जा सकता है। फलत: प्राथमिक पदार्थ हाइड्रोजन अब द्विपरमाणुक अणु H_2 के रूप में दिखाई पड़ता है और जल का सूत्र H_2O_x के रूप में जिसमें x को अब भी निश्चित करना शेष है।

आक्सिजन यौगिकों के लिये प्रायोगिक आँकडों की एक वैसी ही सारणी नीचे प्रस्तुत की जा रही है:

	गैस का भार ग्रामों में	उपस्थित आक्सिजन का भार, ग्रामों में
आक्सिजन (O_2)	32	32
जल (H_20)	18	16
कार्बन मोनोआक्साइड (CO)	28	16
कार्बन डाइ आक्साइड (CO_2)	44	32
नाइट्रस आक्साइड (N_2O)	44	16
नाइट्रिक आक्साइड (NO)	30	16
सल्फर डाइ आक्साइड (SO_2)	64	32
सल्फर ट्राइ आक्साइड (SO_3)	80	48

इस सारणी से आक्सिजन एवं जल की तुलना करने पर यह निष्कर्ष निकलता है कि आक्सिजन अणु में दो परमाणु या दो परमाणुओं का कोई गुणज होता है। हम यह देखते हैं कि आक्सिजन के मानक आयतन में जल वाष्प के मानक आयतन (16 ग्रा०) की अपेक्षा दुगुनी आक्सिजन (32 ग्रा०) है। दूसरे यौगिकों के आँकड़ों से भी कोई ऐसा प्रमाण नहीं मिलता कि आक्सिजन का परमाणु भार 16 से कम होगा अत: इसी मान को स्वीकार किया जा सकता है। इस प्रकार जल को H_2O सूत्र प्रदान किया जाता है।

ध्यान रहे कि एवोगैड्रो नियम के इस सम्प्रयोग के द्वारा किसी एक तत्व के परमाणु के भार का अधिकतम मान ही निकाला जा सकता है। अब भी यह सम्भावना शेष रह गई है कि वास्तविक परमाणु भार इस मान का कोई उपगुणज हो।

अभ्यास

9.7 मानक अवस्थाओं में एक गैस नमूने के 22.4 ली० आयतन का भार 17.0 ग्राम है। इस गैस का अणुभार क्या होगा?

9.8 एक उत्प्रेरक के प्रयोग द्वारा नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन से ऐमोनिया, NH_3 निर्मित हो सकती है। 1 ली० नाइट्रोजन के साथ हाइड्रोजन का कितना आयतन संयोग करेगा?

9.9 0^o से० तथा 1 वायु० पर टेलूरियम हेक्साफ्लुओराइड, TeF_6 गैस के रूप में पाया जाता है। इसका घनत्व निकालिये।

9.10 **एक तत्व के गैसीय फ्लुओराइड में 84% फ्लुओरीन तथा 16% तत्व है। मानक अवस्थाओं में इसका घनत्व 3.03 ग्रा/ली० है। इस तत्व के परमाणु भार का अधिकतम मान क्या हो सकता है ?**

9-6 शुद्ध परमाणु भार निश्चित करने की अन्य विधियाँ

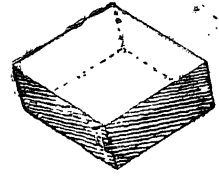
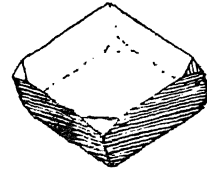
1. इस समय केवल एक ही विश्वसनीय विधि है जिसके द्वारा यह निश्चित किया जा सकता है कि किसी तत्व का परमाणु भार समतुल्य भार का कौन सा गुणज है। इस विधि में तत्व के एक्स-किरण स्पेक्ट्रम से उसकी परमाणु संख्या ज्ञात की जाती है। फिर परमाणु संख्या को दो से गुणा करके परमाणु भार निकाला जाता है (हल्के तत्वों के लिये) अथवा दो से कुछ अधिक से गुणा किया जाता है (भारी तत्वों के लिये 25% अधिक तक)। यह विश्वनीय विधि अधिकांश तत्वों की खोजों के समय ज्ञात न थी।

2. गैसों के अणु गतिक सिद्धान्त के अनुसार यह आवश्यक है कि स्थिर दाब पर किसी गैस की ग्रामाणव (मोलल) ऊष्मा धारिता एक परमाणुक गैस के लिये लगभग 5 कैलारी प्रति अंश तथा अन्य गैसों के लिये 7 या 8 कैलारी प्रति अंश हो। ऊष्माधारिता ऊर्जा की वह मात्रा है जो किसी पदार्थ के ताप को, एक अंश 1°, बढ़ाने के लिये आवश्यक होती है। ग्रामाणव (मोलल) ऊष्मा धारिता पदार्थ के एक ग्राम अणु से सम्बन्धित होती है। सन् 1876 में इस विधि का प्रयोग यह दिखाने के लिये हुआ कि पारद वाष्प में एक परमाणुक अणु होते हैं अत: इसका परमाणु भार वाष्प के घनत्व द्वारा निश्चय किये गये अणु भार के बराबर होता है। यही विधि **उत्तम गैसों** की खोज करते समय भी व्यवहृत हुई (जो एक-परमाणुक होती हैं)।

3. सन् 1819 में फ्रांस में ड्यूलों तथा पेती द्वारा यह संकेत किया गया कि गुरुतर प्राथमिक ठोस पदार्थों (35 से अधिक परमाणु भार वाले) में प्रतिग्राम ऊष्माधारिता एवं परमाणु भार का गुणनफल स्थिर होता है। यह मान लगभग 6.2 कैलारी प्रति ग्राम होता है। यह **ड्यूलों तथा पेती का नियम** कहलाता है। यह नियम 6.2 को ठोस प्राथमिक पदार्थ की मापित ऊष्मा धारिता कै०/ग्रा० से विभाजित करके उस पदार्थ के परमाणु भार के स्थूल मान निकालने के लिये प्रयुक्त किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, बिस्मथ की ऊष्मा-धारिता 0.0294 कै०/ग्रा० है। 6.2 को इस संख्या से विभाजित करने पर 211 प्राप्त होता है जो ड्यूलों तथा पेती के नियमानुसार बिस्मथ का स्थूल परमाणु भार है जबकि बिस्मथ का वास्तविक परमाणु भार 209 है।

4. इसी वर्ष (1819 ई०) जर्मन रसायनज्ञ आइलहार्ड मित्सर्लिच (1794-1863) ने **समाकृतिकता** की खोज की। **यह बिल्कुल एक ही क्रिस्टल-आकृति वाले विभिन्न क्रिस्टलीय पदार्थों की विद्यमानता को बताती** है। उसने **समाकृतिकता नियम** प्रस्तावित किया जो यह बताता है कि **समाकृतिक क्रिस्टलों के रासायनिक सूत्र समान होते हैं।**

समाकृतिकता के उदाहरणस्वरूप हम रोडोक्रोज़ाइट $MnCO_3$ तथा कैल्साइट $CaCO_3$ खनिजों को ले सकते हैं। इन दोनों पदार्थों के क्रिस्टल एक दूसरे के अनुरूप होते हैं जैसा कि चित्र 9.5 में दिखाया गया है। इन क्रिस्टलों की एक सी संरचना होती है, जैसा कि एक्स-किरण विवर्तन द्वारा प्रदर्शित होता है। रोडोक्रोज़ाइट में मैंगनस आयन, Mn^{++} वे ही स्थान ग्रहण करते हैं जो कैल्साइट में कैल्सियम आयन, Ca^{++}।

समाकृतिकता नियम का उपयोग अंग्रेज रसायनज्ञ हेनरी ई० रोस्को ने वैनैडियम के सही परमाणु भार के निश्चयन में किया। 1831 ई० में बर्ज़ीलियस ने वैनैडियम का परमाणु

चित्र 9.5 रोडोक्रोसाइट तथा कैल्साइट (षड्भुजीय तंत्र) के समाकृतिक क्रिस्टल

भार 68.5 में निश्चित किया था। 1867 ई० में रोस्को ने यह देखा कि वैनैडिनाइट खनिज का संगत सूत्र उसके अन्य समाकृतिक खनिजों के सूत्रों के अनुरूप नहीं था:

एपैटाइट	$Ca_5(PO_4)_3F$
पाइरोमार्फाइट	$Pb_5(PO_4)_3Cl$
निमेटाइट	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$
वैनैडिनाइट	$Pb_5(VO_3)_3Cl$ (अशुद्ध)

अन्य सूत्रों के अनुरूप वैनैडिनाइट का सूत्र $Pb_5(VO_4)_5Cl$ है। वैनैडियम के यौगिकों की पुनःपरीक्षा करने पर रोस्को ने यह ज्ञात किया कि यही सूत्र, $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ठीक सूत्र है और बर्ज़ीलियस ने वैनैडियम मोनोआक्साइड, VO, को ही प्राथमिक पदार्थ के रूप में स्वीकृत किया था, जो एक आक्साइड है। अब वैनैडियम का स्वीकृत परमाणु भार 50.95 है।

5. रासायनिक अनुरूपता की विधि प्रारम्भिक काल में अत्यन्त उपयोगी रही है। यह इस कल्पना पर आधारित रही है कि समान रासायनिक गुणधर्मों वाले पदार्थों के सूत्र भी समान होते हैं।

अभ्यास

9.11 यह ज्ञात किया गया कि कैल्साइट के किसी समाकृतिक खनिज में कैल्सियम के स्थान पर यशद (जिंक) है। इस खनिज का क्या सूत्र होगा ?

9.12 (क) 100 ग्रा० भार वाले एक धातु नमूने के ताप को 1° से० बढ़ाने के लिये 15 कैलारी की आवश्यकता पड़ती है। इस धातु का सन्निकट परमाणु भार क्या है ?

(ख) इस धातु के आक्साइड में 28.5% आक्सिजन हो तो परमाणु भार का ठीक ठीक मान परिगणित कीजिये।

9-7 पूर्ण आदर्श गैस समीकरण

बॉयल के नियम, चार्ल्स तथा गे-लुसैक के नियम एवं एवोगैड्रो के नियम इन तीनों को एक ही समीकरण में संयुक्त किया जा सकता है :—

$$pV = nRT$$

जहाँ p= दिये हुये गैस नमूने क्रियाशील दाब, V = गैस नमूने द्वारा धारित आयतन, n=गैस नमूने में ग्राम अणुओं की संख्या, R=एक राशि जो **गैस स्थिरांक** कहलाती है तथा T= परम ताप है।

गैस स्थिरांक, R का सांख्यकीय मान उन इकाइयों पर निर्भर करता है जिनमें वह मापा जाता है (अर्थात् p,V तथा T के लिये प्रयुक्त इकायों पर)। यदि p को वायुमण्डलों में, V को लिटरों में, n को ग्राम अणुओं में तथा T को केल्विन अंश में मापा जाय तो R का मान 0.0820 **लिटर वायुमण्डल प्रति ग्राम अणु अंश** होगा।

यदि गैस नमूने में ग्राम अणुओं की संख्या, n, स्थिर रहे और ताप T भी स्थिर रहे तो आदर्श गैस समीकरण का सरल रूप

$$pV = \text{स्थिरांक होगा।}$$

इस समीकरण में स्थिरांक nRT के तुल्य है। यह समीकरण बॉयल के नियम को अभिव्यक्त करने वाला समीकरण प्रतीत होगा।

इसी प्रकार यदि दाब p स्थिर हो तथा गैस नमूने में ग्राम अणुओं की संख्या भी स्थिर हो तो आदर्श गैस समीकरण का सरल रूप इस प्रकार होगा :—

$$V = \frac{nRT}{p} = \text{स्थिरांक} \times T$$

यही चार्ल्स तथा गे-लुसैक नियम द्वारा व्यक्त होता है।

आदर्श-गैस समीकरण को निम्न रूप में भी लिखा जा सकता है

$$n = \frac{pV}{RT}$$

यह समीकरण बतलाता है कि किसी गैस में ग्राम अणुओं की संख्या ऐसी राशियों का गुणनफल है जो गैस की प्रकृति पर निर्भर नहीं है किन्तु दाब, आयतन तथा ताप पर ही निर्भर है। फलतः इस समीकरण द्वारा समान अवस्थाओं के अन्तर्गत सभी गैसों के समान आयतन में ग्राम अणुओं (अणुओं) की संख्या समान होगी। इस प्रकार यह समीकरण एवोगैड्रो नियम को व्यक्त करता है।

प्रयोगों द्वारा गैस स्थिरांक R, का मान मानक अवस्थाओं में आदर्श गैस के 1 ग्राम-अणु (मोल) द्वारा धारण किये गये आयतन को निश्चित करके ज्ञात किया जाता है। आक्सिजन के एक ग्राम-अणु (मोल) का भार ठीक 32 ग्रा० है और प्रयोगों द्वारा मानक दशाओं में आक्सिजन गैस का घनत्व 1.429 ग्रा०/ली० ज्ञात हुआ है। फलतः $\frac{32}{1.429} = 22.41$ जो लब्धि के रूप में प्राप्त होता है। यह मानक अवस्थाओं में 1 ग्राम-अणु (मोल) गैस का आयतन है।

मानक अवस्थाओं में (0^{0} से० 1 वायु०) 1 ग्राम-अणु (मोल) का आयतन 22.4 लिटर होता है।

अधिक शुद्ध निश्चयनों के द्वारा निम्न दाब पर आक्सिजन के घनत्व को ज्ञात करने से जहाँ यह आदर्श गैस को प्राप्त करती है, गैस के ग्रामाणव (मोलल) आयतन का यह मान 22.4140 लिटर प्राप्त हुआ है।

आदर्श गैस समीकरण के अनुसार मानक अवस्थाओं में 1 ग्राम अणु गैस द्वारा अधिकृत आयतन R तथा परम मापक्रम में 0° से० ताप के गुणनफल के तुल्य होता है। अतः R का मान 22.4 को 273 से भाग देने पर प्राप्त होगा—

$$R = \frac{1 \text{ वायु० } \times 22.4 \text{ ली०}}{1 \text{ ग्राम अणु (मोल) } \times 273^{\circ} \text{ अंश}} = 0.0820 \text{ ली०वायु०/मोल अंश}$$

एवोगैड्रो-संख्या

आक्सिजन के एक ग्राम अणु में आक्सिजन परमाणुओं की संख्या एवोगैड्रो-संख्या, N, कहलाती है। निस्सन्देह किसी तत्व के एक ग्राम-अणु में उस तत्व के परमाणुओं की संख्या तथा किसी पदार्थ के ग्राम-अणु (मोल) में परमाणुओं की संख्या भी यही है। प्रामाणिक दशाओं में किसी गैस के 22.4 लीटर आयतन में अणुओं की संख्या एवोगैड्रो-संख्या के बराबर होती है।

1875 ई० में एवोगैड्रो-संख्या का मान 30% यथार्थता तक ज्ञात था। फिर 1909 ई० में मिलिकान ने इसे 1% तक निश्चित किया और सन् 1930 ई० तथा 1940 ई० की अवधि में अनेक भौतिकशास्त्रियों ने इसे अधिक यथार्थतापूर्वक (0.01% से कम तक) निश्चित किया है।

अब यह $N = \mathbf{0.6023 \times 10^{24}}$ **है** । †

एवोगैड्रो संख्या की तरह वृहत् संख्या की कल्पना करना कठिन है। इसके परिमाण का पता नीचे के परिकलन से चल सकता है। माना कि सम्पूर्ण टैक्साज़ राज्य, जिसका क्षेत्रफल 262000 वर्गमील है 50 फुट मोटी महीन बालू की तह से ढका है और बालू के प्रत्येक कण का व्यास $\frac{1}{100}$ इंच है। तब इस बालू की राशि में बालू के कणों की संख्या एवोगैड्रो संख्या के तुल्य होगी। 1 ग्राम अणु (मोल), 18 ग्राम या $\frac{1}{25}$ पाइंट जल में अणुओं की संख्या भी इतनी ही होगी।

†यहाँ यह बता दिया जाय कि ऊपर लिखित एवोगैड्रो संख्या, 0.6023×10^{24} उच्च संख्याओं की लेखन प्रणाली के सामान्य नियम से भिन्न है। इस प्रणाली के अनुसार दशमलव के पूर्व एक पूर्णाङ्क होना चाहिये। इस नियम के अनुसार एवोगैड्रो संख्या को 6.023×10^{23} लिखना होगा—और यह संख्या लेखन की सामान्य विधि है भी। किन्तु एवोगैड्रो संख्या को 0.6023×10^{24} रूप में स्मरण रखने में बड़ी सुविधा होती है। इस संख्या का महत्वपूर्ण उपयोग किसी तत्व के ग्राम अणु आयतन को प्रति परमाणु के आयतन में परिवर्तित करते समय होता है। इसमें प्रथम आयतन को सेमी०^3 तथा दूसरे को Å^3 में व्यक्त किया जाता है। सेमी०^3 तथा Å^3 के मध्य 10^{24} का सम्बन्ध आता है और वास्तव में 1 सेमी०$^3 = 10^{24} \text{Å}^3$। अतः यदि एवोगैड्रो सख्या को 0.623×10^{24} माना जाता है तो दशमलव लगाने में कोई कठिनता नहीं होती किन्तु यदि इसके लिये 6.023×10^{24} प्रयुक्त होता है तो यह ध्यान रखना पड़ता है कि दशमलव एक स्थान बाँये हटेगा या दायें।

9-8 आदर्श गैस समीकरण पर आधारित परिकलनायें

निम्नांकित अनुच्छेदों में कुछ विधियाँ दी जा रही हैं जिनमें आदर्श गैस समीकरण को रासायनिक प्रश्नों के हल करने में प्रयुक्त किया गया है।

अणु-सूत्र से गैस के घनत्व या गैस के भार का परिकलन

यदि किसी गैसीय पदार्थ का अणु सूत्र ज्ञात हो, तो इसका सन्निकट घनत्व परिकलित हो सकता है। यह परिकलना ज्ञात संघटन वाली गैसों के मिश्रण के लिये भी जिनके अणु सूत्र ज्ञात हों, लागू हो सकती है। प्रयुक्त विधि के उदाहरण द्वारा स्पष्ट हो जावेगी।

उदाहरण 6 : मानक अवस्थाओं में कार्बन डाइ आक्साइड का घनत्व क्या होगा ?

हल: कार्बन डाइ आक्साइड CO_2 का अणुभार 44 है। 1 मोल, अर्थात् 44 ग्राम कार्बन डाइ आक्साइड का आयतन, मानक दशाओं के अन्तर्गत, 22.4 लिटर होगा। घनत्व प्रति इकाई आयतन का भार होता है अतः

$$\text{कार्बन डाइ आक्साइड का घनत्व} = \frac{44 \text{ ग्राम/मोल}}{22.4 \text{ ली०/मोल}}$$

$$= \mathbf{1.96} \text{ ग्रा०/ली०}$$

उदाहरण 7 : 25° से० पर वायु के घनत्व का निकटतम मान निकालिये।

हल : वायु आक्सिजन तथा नाइट्रोजन का मिश्रण है जिसमें मुख्यरूप से (प्रायः 80%) नाइट्रोजन होती है। आक्सिजन का अणु भार 32 और नाइट्रोजन का 28 है अतः मिश्रण का औसत अणु भार 29 के लगभग होगा। इसलिये मानक अवस्थाओं में 1 लीटर वायु का भार $\frac{29}{22.4} = 1.29$ ग्रा०/ली० होगा।

जब वायु को 0° से० (273°K) से 25° से० (298°K) तक गरम किया जाता है तो इसके आयतन में वृद्धि होती है, फलतः घनत्व में ह्रास होता है। अतः 25° से० पर घनत्व प्राप्त करने के लिये 0° से० पर ज्ञात घनत्व में 273/298 भिन्न का गुणा करना होगा जिससे

$$25^\circ \text{ से० पर वायु का घनत्व} = \frac{273}{298} \times 1.29 \text{ ग्रा०/ली०}$$

$$= \mathbf{1.17} \text{ ग्रा०/ली०}$$

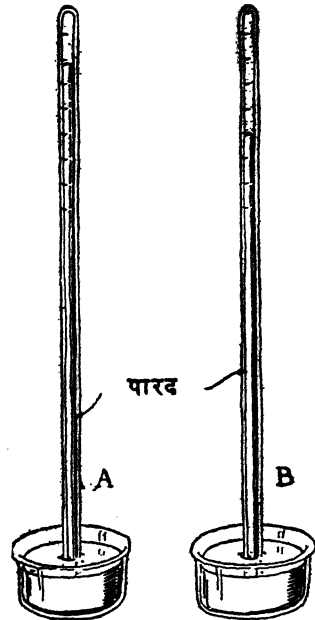
गैस के अणुभार का निश्चयन

किसी नये पदार्थ की शोध करते समय रसायनज्ञ जो सबसे पहला काम करता है वह है उसके अणु भार को ज्ञात करना। यदि इस पदार्थ को अपघटन के बिना ही बाष्पित किया जा सके तो इसके वाष्प घनत्व से ही अणु भार निकल आवेगा और यह विधि सामान्य रूप से बाष्पशील पदार्थों के साथ प्रयुक्त हो सकती है।

सामान्य दशाओं पर गैस के रूप में प्राप्त पदार्थ के घनत्व को निश्चित करने के लिये एक ज्ञात आयतन के पलिघ को ज्ञात दाब पर गैस से भर कर तौल लिया जाता है और निर्वात पम्प द्वारा उसे रिक्त करके पुनः तौल लिया जाता है। साधारण कार्य के लिये दूसरी तौल के समय पलिघ को वायु, आक्सिजन या अन्य गैस से, जिसका घनत्व ज्ञात हो, भरकर तौला जा सकता है। पलिघ का आयतन इसे पानी से भर कर फिर तौल करके ज्ञात किया जाता है।

शुद्ध कार्य के लिये इस विधि में अनेक परिष्कारों की आवश्यकता है। पलिघ को तुला के दूसरे पलड़े में रखकर एक उसी प्रकार के सील (बन्द) किये हुए पलिघ के साथ प्रतितोलित किया जाता है। बहुत सूक्ष्म कार्य के लिये बाह्य दाब के कारण निर्वातित पलिघ के संकुचन के लिये संशोधन करना आवश्यक है। साधारण कार्य के लिये 1 या 2 लिटर आयतन के पलिघ प्रयुक्त होते हैं और उन्हें तुला में 0.1 मिग्री० परिशुद्धि तक तौला जाता है। सन् 1911 ई० में रेडॉन के अणु भार निश्चयन के समय अंग्रेज रसायनज्ञ रैमजे तथा ग्रे को केवल 0.1 मिमी०^3 गैस प्राप्त थी जिसका भार लगभग 0.001 मिग्रा० था। इस नमूने का भार अत्यन्त संवेदनशील सूक्ष्म तुला के द्वारा 0.2% तक निश्चित किया गया।

उदाहरण 8 : हाफमैन विधि द्वारा किसी पदार्थ के अणुभार का निश्चयन

किसी रसायनज्ञ ने पीले तैल के रूप में एक पदार्थ पृथक् किया। उसने विश्लेषण द्वारा यह ज्ञात किया कि तैल में केवल हाइड्रोजन तथा गंधक थे और पदार्थ को प्रज्ज्वलित करते समय जो जल की मात्रा मिली उसमें लगभग 3% हाइड्रोजन तथा 97% गन्धक था। अणुभार निकालने के लिये उसने काँच का एक सूक्ष्म बल्ब बनाया, उसे तौला, और तैल से भरकर उसे पुनः तौला। इन दोनों तौलों का अन्तर 0.0302 ग्राम था जो तैल का भार है। इसके पश्चात् उसने भरे हुये बल्ब को चित्र 9.6 में प्रदर्शित नली में पारे के स्तम्भ के ऊपरी रिक्त स्थान

चित्र 9.6 बाष्प के घनतत्व को ज्ञात करने की हाफमैन विधि।

में प्रविष्ट कर दिया। तैल के पूर्ण वाष्पीकृत होने पर पारे का तल प्रथम तल से 118 मिमी० नीचे गिर गया। नली का ताप 18° से० था। प्रयोग के उपरान्त पारे के ऊपर गैस-प्रावस्था का आयतन 73.2 मिली० था। उस पदार्थ का परमाणु भार तथा सूत्र ज्ञात कीजिये।

हल : प्रश्न के अनुसार 30° से० तथा 118 मिमी० Hg दाब पर पदार्थ के बाष्प का आयतन 73.2 मिली० दिया हुआ है। मानक अवस्थाओं के लिये शुद्ध करने पर इसका आयतन

$$73.2 \text{ मिली०} \times\frac{273}{303}\times\frac{118}{760}=10.24 \text{ मिली०}$$

होगा। मानक अवस्थाओं पर गैस के एक ग्राम-अणु (मोल) का आयतन 22400 मिली० है, अतः पदार्थ के नमूने में ग्राम अणुओं (मोलों)

की संख्या $=\frac{10.24}{22400}=0.000457$ होगी। ग्राम अणु (मोल) के इस अंश का

भार 0.0302 ग्रा० है अतः 1 ग्राम-अणु (मोल) के इस अंश का भार, इस भार को मोलों की संख्या से विभाजित करने पर प्राप्त होगा।

$$\text{पदार्थ का ग्राम अणुक भार}=\frac{0.0302 \text{ ग्रा०}}{0.000457 \text{ मोल}}=\mathbf{66.0 \text{ ग्रा०/मोल}}$$

इस पदार्थ के विश्लेषण से 3% हाइड्रोजन तथा 97% गन्धक मिले। अतः यदि 100 ग्राम तैल में 3 ग्राम हाइड्रोजन होता–जो 3 ग्राम परमाणु के बराबर है तथा 97 ग्राम गंधक होता जो 3 ग्राम परमाणु के बराबर है (गंधक का परमाणु भार 32 है)। अतः अणु में हाइड्रोजन तथा गंधक के परमाणुओं की संख्या बराबर है। यदि इसका सूत्र HS हो तो इसका अणु भार हाइड्रोजन तथा गन्धक के परमाणु भारों का योग, अर्थात् 33 होगा। परिकलित अणु भार के अनुसार इसका सूत्र H_2S_2 होगा जिसका अणुभार 66.15 है।

गैस-घनत्व विधि द्वारा परमाणु भार निश्चयन

यदि गैस के घनत्व का निश्चयन काफी सतर्कता के साथ ऐसी अवस्थाओं में किया जाय जिससे कि यह गैस आदर्श गैस नियम का पालन करे तो गैस का अणुभार प्राप्त हो सकता है जिससे गैस में वर्तमान किसी एक तत्व का परमाणु भार ज्ञात किया जा सकता है। गैस घनत्व का आदर्श मान निकालने के लिये अल्प से अल्पतर दाबों पर गैस के घनत्व को ज्ञात करना पड़ता है और फिर शून्य दाब के लिये बहिर्वेशन किया जाता है—जैसे-जैसे गैस का दाब अत्यन्त अल्प होता जाता है सभी गैसें आदर्श गैस नियम का पालन करने लगती हैं।

उदाहरणार्थ, यह ज्ञात किया जा चुका है कि अत्यन्त निम्न दाब पर सल्फर डाइ आक्साइड के प्रेक्षित घनत्व मानक अवस्थाओं के अन्तर्गत ज्ञात किये आदर्श घनत्व 2.85796 ग्रा०/ली० के संगत हैं। घनत्व के इस मान तथा ग्राम अणुक (मोलर) आयतन के परिशुद्ध मान 22.41401 प्रति मोल का गुणनफल 64.058 है जो सल्फर डाइ आक्साइड के परमाणु भार का गैस घनत्व मान है। सल्फर डाइ आक्साइड अणु में आक्सिजन के दो परमाणु (जिनका भार ठीक 32 ग्रा०) तथा गन्धक का एक परमाणु होता है। अतः गन्धक का परमाणु भार, परमाणु भार इकाइयों में, इन मापनों के अनुसार 32.058 होगा जो गन्धक के स्वीकृत परमाणु भार, 32.066 से मेल खाता है।

गैस-घनत्व विधि द्वारा वर्तमान परमाणु भारों के कई श्रेष्ठतम मान प्राप्त किये गये हैं।

अभ्यास

9.13 100° से० तथा 500 मिमी० Hg पर यूरैनियम हेक्साफ्लुओराइड, UF_6 का घनत्व परिकलित कीजिये।

9.14 (क) 819° से० तथा 76.0 मिमी० Hg पर एक धातु का वाष्प घनत्व 0.1483 ग्रा०/ली० ज्ञात हुआ, तो धातु का अणु भार क्या होगा ?

(ख) ठोस धातु की ऊष्मा धारिता 0.047 कैलारी/ग्रा० है। धातु के परमाणु भार के स्थूल तथा शुद्ध मान ज्ञात कीजिये।

9-9 गैसों का अणुगतिक सिद्धान्त

उन्नीसवीं शताब्दी में ये विचारधारायें विकसित हुईं कि परमाणु तथा अणु सतत गतिशील हैं और किसी वस्तु का ताप इस गति की तीव्रता का माप होता है। जो आचरण गैसों द्वारा प्रदर्शित होता है वह गैस-अणुओं की गति के कारण होता है। यह विचार कई व्यक्तियों को (डैनियल बर्नूली को 1738 ई० में, ज० पी० जूल को 1851 में, ए० क्रोनिग को 1856 में) सूझा था और सन् 1858 के बाद के वर्षों में क्लासियस्, मैक्सवेल, बोल्ट्ज्मान तथा अन्य परवर्ती अनुसन्धानकर्ताओं ने इस विचार को गैसों के अणुगतिक सिद्धान्त के रूप में विस्तार से विकसित किया। यह विषय भौतिकी तथा भौतिक रसायन के पाठ्यक्रमों में विवेचित है और यह उस सैद्धान्तिक विज्ञान की शाखा का एक महत्वपूर्ण अंग है जिसे सांख्यिकीय यान्त्रिकी कहते हैं।

किसी एक ताप T पर रखी गैस के अणु इधर उधर गतिशील होते हैं और एक निश्चित समय पर विभिन्न अणुओं की विभिन्न चालें, v, होती हैं और विभिन्न स्थानांतरण गति की विभिन्न गतिक ऊर्जायें, $\frac{1}{2}mv^2$ (m = अणु का द्रव्यमान) होती हैं। यह ज्ञात किया गया है कि एक ही ताप पर प्रति अणु समस्त गैसों की **औसत गतिक ऊर्जा** $= \frac{1}{2}m[v^2]_{\text{औसत}}$ के समान होती है और इसका मान ताप के अनुक्रमानुपाती होने के कारण ताप के साथ वृद्धि करता है।

हाइड्रोजन अणुओं का औसत(**वर्गमाध्यमूल***) वेग 0° से० पर 1.84×10^5 सेमी०/सेक० है जो प्रति सेकण्ड 1 मील से अधिक है। उच्चतर तापों पर औसत वेग अधिक होता है। 820° से० पर, जो चरम ताप के 4 गुना अधिक अनुरूप है, हाइड्रोजन अणुओं के लिये यह मान इसका दो गुना है अर्थात् 3.68×10^5 सेमी०/सेक०।

विभिन्न अणुओं के लिये औसत गतिक ऊर्जा $\frac{1}{2}m\ [v^2]_{\text{औसत}}$ समान होती है अतः इस वेग के वर्ग का औसत मान अणु के द्रव्यमान के व्युत्क्रमानुपाती देखा जाता है और इसीलिये औसत वर्ग माध्यमूल अणुभार के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती है। आक्सिजन का परमाणु भार हाइड्रोजन का ठीक 16 गुना है फलतः आक्सिजन के अणु समान ताप पर हाइड्रोजन की अपेक्षा चतुर्थांश चाल से गति करेंगे। 0° से० पर आक्सिजन अणुओं की चाल 0.46×10^5 सेमी०/सेक० है।

गुणगतिक सिद्धान्त के द्वारा बॉयल के नियम की व्याख्या सरल है।

*किसी राशि का वेग वर्गमाध्यमूल (root mean square average) उस राशि के वर्ग के मध्य मान का वर्गमूल है।

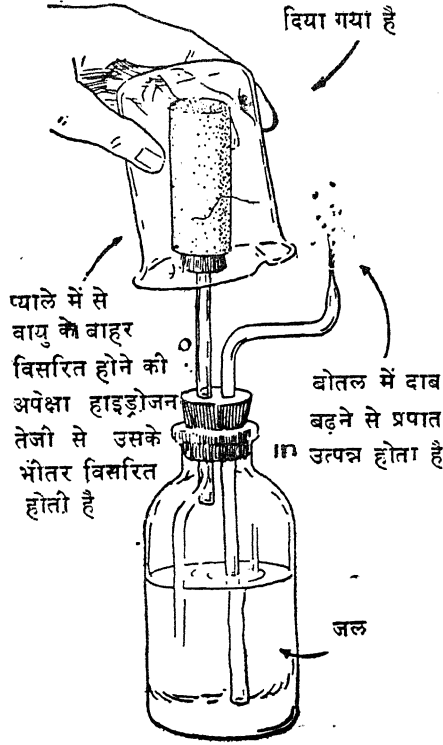
कोई भी अणु गैस को धारण करने वाले पात्र की दीवाल से प्रहार करके टकराकर लौटता है और दीवाल को संवेग प्रदान करता है। इस प्रकार दीवाल के साथ गैस अणुओं के टक्कर से गैस-दाब उत्पन्न होता है जो गैस पर व्यवहृत वाह्य दाब को संतुलित करता है। यदि आयतन को 50% कम कर दिया जाय तो दीवाल के इकाई क्षेत्रफल में अणु दो गुना अधिक बार प्रहार करेंगे जिससे दाब दुगुना हो जायगा। चार्ल्स तथा ग-लुसैक नियम की व्याख्या भी समान रूप से सरल है। यदि परम ताप द्विगुणित कर दिया जाय तो अणुओं की चाल $\sqrt{2}$ गुणनखण्ड से वृद्धि करेगी। इसके कारण अणु पहले की अपेक्षा $\sqrt{2}$ बार अधिक टक्कर करेंगे और प्रत्येक टक्कर का बल $\sqrt{2}$ गुना बढ़ जायगा जिससे कि परम ताप को द्विगुणित करने से दाब स्वयमेव द्विगुणित हो जायगा। इससे एवोगैड्रो-नियम की भी व्याख्या हो जाती है क्योंकि दिये हुये ताप पर समस्त गैसों की औसत गतिक ऊर्जा समान होती है।

गैसों का अपसरण तथा विसरण। अणुओं का माध्य मुक्त पथ

एक सूक्ष्म छिद्र में से होकर किसी एक गैस की **अपसरण दर** गैस के अणु भार पर रोचक ढंग से आश्रित है। विभिन्न अणुओं के गतिशील होने की चालें उनके अणु भारों के वर्गमूलों के व्युत्क्रमानुपाती होती हैं। यदि गैस-ग्राहक (पात्र) की दीवाल में एक छोटा सा छिद्र बना दिया जाय तो गैस अणु छिद्र में से होकर वाह्य शून्यीकृत क्षेत्र में इस दर से प्रविष्ट होंगे जो उनकी चालों से निर्धारित होगी (ये चालें उस प्रायिकता को निश्चित करती हैं जिससे कोई अणु छिद्र पर प्रहार करेगा)। फलतः गतिक सिद्धान्त के अनुसार एक सूक्ष्म छिद्र में से होकर अपसरण की दर इसके अणुभार के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती होनी चाहिये। यह नियम गतिक सिद्धान्त के विकास के पूर्व प्रयोगों द्वारा खोजा जा चुका था—क्योंकि यह देखा गया कि एक सरन्ध्र पट्टिका में से होकर हाइड्रोजन का अपसरण आक्सिजन की अपेक्षा 4 गुनी तीव्रता से होता है।

इस प्रभाव के स्पष्टीकरण के लिये एक रोचक प्रयोग किया जा सकता है। यदि एक सरन्ध्र प्याले को वायु से भरकर जल की बोतल से जोड़ दिया जाय जिसमें एक पतली तुण्ड लगी हो, जैसा कि चित्र 9.7 में दिखाया गया है और तब हाइड्रोजन से भरा हुआ एक बीकर इस सरन्ध्र प्याले के ऊपर से उलट दिया जाय तो जल अत्यन्त तेजी से तुंड में से होकर बाहर निकलने लगेगा। इस घटना की व्याख्या यह है कि सरन्ध्र प्याले के रन्ध्रो में से बाहर से प्याले के भीतर की ओर हाइड्रोजन की अपसरण-दर प्याले के भीतर से बाहर की ओर वायु (आक्सिजन तथा नाइट्रोजन) की अपसरण दर की अपेक्षा 4 गुनी अधिक है। अतः प्याले के भीतर से जितनी गैस बाहर निकलती है उससे अधिक उसमें प्रवेश करेगी और तदनुसार प्रणाली के अन्दर अस्थायी रूप में दाब अधिक हो जायगा जिससे तुंड में से होकर जल बाहर निकलने लगेगा।

इस पूर्ववर्ती व्याख्या में हमने गैस अणुओं के यथेष्ट आकारों की उपेक्षा की है जिनके कारण प्रायः अणु एक दूसरे से टकरा जाते हैं। एक सामान्य गैस में, यथा मानक अवस्थाओं में वायु में, टक्करों के बीच कोई एक अणु प्रायः 500Å औसत गति करता है—अर्थात् ऐसी दशाओं में इसका **माध्य मुक्त पथ** इसके व्यास का प्रायः 200 गुना होता है।

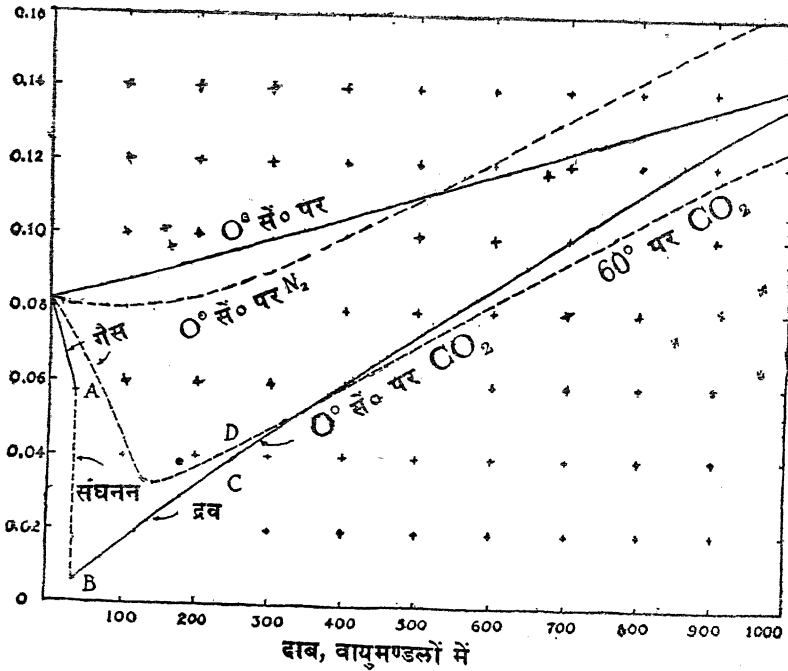
माध्य मुक्त पथ का मान उन घटनाओं के लिये महत्वपूर्ण होता है जो आणविक टक्करों पर निर्भर होती है, यथा गैसों की श्यानता एवं ऊष्मा-चालकता। एक ऐसी ही दूसरी घटना एक गैस का दूसरे में होकर या अपने में ही होकर (यथा किसी गैस के रेडियोऐक्टिव अणुओं का अरेडियोऐक्टिव गैस में से होकर) विसरण का होता है। गतिक सिद्धान्त के प्रारम्भिक काल में कुछ अविश्वासियों ने यह इंगित किया था कि भले ही अणुओं का वेग

चित्र 9.7 वायु की अपेक्षा हाइड्रोजन की अधिक निस्सरण गति को प्रदर्शित करने वाला प्रयोग।

एक मील प्रति सेकण्ड निर्धारित किया जा चुका हो किन्तु किसी गैस को एक शान्त कमरे के एक छोर से दूसरे तक पहुँचने में कई मिनट या घंटे लगेंगे। इस मन्द विसरण दर की व्याख्या इस प्रकार की गई कि गैस में से विसरित होने वाला कोई अणु एक बिन्दु से दूर-स्थित किसी दूसरे बिन्दु तक सीधे गति नहीं कर पाता किन्तु अन्य अणुओं से टकराकर उसे एक लम्बे रास्ते का अनुगमन करना पड़ता है जिससे परिणामी गति अत्यन्त मन्द दिखाई पड़ती है। कोई गैस जब उच्च निर्वात में विसरित होती है तभी वह आणविक-गति के तुल्य चाल से विसरित होती है।

9–10 आदर्श आचरण से आदर्श गैसों का विचलन

आदर्श गैसों का आचरण आदर्श गैस समीकरण द्वारा व्यक्त आचरण से दो कारणों से भिन्न होता है। प्रथम यह कि अणुओं का एक निश्चित आकार होता है जिसके कारण प्रत्येक अणु गैस धारक (पात्र) के आयतन के कुछ भाग में दूसरे अणुओं को नहीं आने देता।

इसके कारण गैस का आयतन आदर्श आचरण के लिये परिकलित आयतन से अधिक होता है। दूसरा, यह कि अणु एक दूसरे से कुछ दूरी पर होते हुये भी एक दूसरे से स्वतन्त्र होकर गति नहीं करते बल्कि एक दूसरे को कुछ-कुछ आकर्षित करते रहते हैं। इसके कारण परिकलित आयतन की अपेक्षा गैस का आयतन कम हो जाता है।

चित्र 9.8 में कुछ गैसों की विचलन-मात्रा प्रदर्शित की गई है। 0° से० पर हाइड्रोजन के साथ समस्त दाबों पर विचलन धनात्मक हैं—यह मुख्य रूप से अणुओं के आयतन के कारण है क्योंकि इस उच्च ताप पर (क्वथनांक–252.8° से० के सापेक्ष) उनके आकर्षण का प्रभाव अत्यल्प होता है।

चित्र 9.8 कतिपय गैसों के pV/nT गुणनफल मान, जिनसे उच्च दाबों पर आदर्श गैस नियम से विचलन ज्ञात होता है।

120 वायु० से निम्न दाबों पर (0° से० पर) आदर्श आचरण की तुलना में नाइट्रोजन गैस ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करती है। यहाँ पर अन्तराणुक आकर्षण का प्रभाव अणुओं के निश्चित आकार से उच्च होता है।

300 वायु० से कम दाबों पर तथा 0° से० पर हाइड्रोजन तथा नाइट्रोजन गैसें आदर्श आचरण से 10% से भी कम विचलन प्रदर्शित करती हैं। आक्सिजन, हीलियम तथा

निम्न क्वथनांक वाली अन्य गैसें भी आदर्श गैस नियम से थोड़ा विचलन प्रदर्शित करती हैं। इन गैसों में कमरे के ताप या उच्चतर तापों पर तथा 10 वायु० से कम दाबों पर आदर्श गैस नियम 10% तक लागू होता है।

जिन गैसों के क्वथनांक उच्च होते हैं वे और अधिक विचलन प्रदर्शित करती हैं—सामान्यतः जैसे जैसे कोई गैस संघनित होती है वैसे वैसे ये विचलन आदर्श आचरण से बढ़ते जाते हैं। चित्र से यह देखा जा सकता है कि 60° से० तथा 120 वायु० पर कार्बन डाइ आक्साइड का आयतन आदर्श गैस समीकरण से परिगणित आयतन की अपेक्षा केवल 30% ही है।

निम्न ताप पर द्रव रूप में गैस का संघनन हो जाने से (कार्बन डाइ आक्साइड का वक्र 0° से० पर देखिये) ये विचलन अत्यन्त स्पष्ट होते हैं। 0° से० पर 40 वायु० तक कार्बन डाइ आक्साइड को सम्पीडित करने पर अणुओं का एक दूसरे के प्रति आकर्षण इतना बढ़ जाता है कि वे परस्पर चिपक जाते हैं जिससे द्रव बन जाता है और प्रणाली में दो प्रावस्थायें—गैसीय प्रावस्था तथा द्रव प्रावस्था—पाई जाती हैं। अधिक सम्पीडन से दाब में किसी प्रकार के परिवर्तन हुये बिना (चित्र में A क्षेत्र) आयतन में तब तक ह्रास होता रहता है जब तक समस्त गैस संघनित नहीं हो जाती (बिन्दु B)। बिन्दु B के आगे, दाब में वृद्धि के साथ, द्रव का आयतन गैस की अपेक्षा कम तीव्रता से घटता है क्योंकि द्रव के अणु यथेष्ठ सम्पर्क में रहते हैं। यही कारण है कि वक्र ऊपर उठता है (भाग C)।

लगभग 80 वर्ष पूर्व टामस ऐंड्रूज (1813--1885) ने एक अद्वितीय घटना की खोज की जो **द्रव तथा गैसीय अवस्थाओं के सातत्य से सम्बद्ध है।**

उसने ज्ञात किया कि **क्रान्तिक ताप**, जो प्रत्येक गैस का विशिष्ट ताप होता है, के ऊपर गैसीय अवस्था से द्रव अवस्था में संक्रमण, दाब में वृद्धि होने पर आयतन में तीव्र परिवर्तन हुये बिना ही, हो जाता है।

कार्बन डाइ आक्साइड का क्रान्तिक ताप 31.1° से० है। इस ताप से ऊपर (उदाहरणार्थ 60° से० पर, चित्र में प्रदर्शित वक्र के अनुरूप) पदार्थ के सभी गुणधर्म शतत परिवर्तित होते हैं जिससे गैस के द्रव में संघनित होने का कोई लक्षण नहीं दिखाई पड़ता। फिर भी, जब दाब 200 वायु० से अधिक हो जाता है तो वह पदार्थ कार्बन डाइ आक्साइड गैस की भाँति आचरण न करके द्रव की भाँति आचरण करने लगता है (चित्र 9.8 का D भाग) वास्तव में 0° से० तथा 1 वायु० दाब पर गैस को 0° से० तथा 50 वायु० दाब पर द्रव में परिवर्तित करना सम्भव है जिसके लिये या तो सामान्य संघनन प्रक्रम द्वारा दो कला अवस्था को पार करते हुये गैस को द्रव में परिवर्तित करते हैं अथवा बिना संघनन या बिना किसी प्रकार के असातत्य के—इसमें पहले 60° से० तक गरम किया जाता है और फिर दाव को 200 वायु० तक बढ़ाकर 0° से० तक ठंडा किया जाता है और फिर दाब को 50 वायु० कर दिया जाता है। इसके पश्चात् ताप को 0° से० पर स्थिर रखते हुये, द्रव के दाब को कम करके उसे क्वथन किया जा सकता है। इसके पश्चात् इस चक्र की आवृति करके संघनन के बिना ही इसे 0° से० तथा 50 वायु० दाब पर पुनः लाया जा सकता है और फिर से इसका पुनः क्वथन हो सकता है।

कुछ पदार्थों के क्रान्तिक ताप, क्रान्तिक दाब तथा क्रान्तिक घनत्व के मान सारणी 9.1 में दिये जा रहे हैं।

सारणी 9-1

कतिपय पदार्थों के क्रान्तिक स्थिरांक

गैस	क्रान्तिक ताप	क्रान्तिक दाब	घनत्व
हीलियम	–267.9° से०	2.26 वायु०	0.0693 ग्रा०/सेमी०^3
हाइड्रोजन	–239.9	12.8	0.031
नाइट्रोजन	–147.1	33.5	0.31
कार्बन मोनोआक्साइड	–139	35	0.31
आर्गन	–122	48	0.53
आक्सिजन	–118.8	49.7	0.43
मेथेन	–82.5	45.8	0.16
कार्बन डाइ आक्साइड	31.1	73.0	0.46
एथेन	32.1	48.8	0.21
नाइट्रस आक्साइड	36.5	71.7	0.45
ऐमोनिया	132.4	111.5	0.24
क्लोरीन	144.0	76.1	0.57
सल्फर डाइ आक्साइड	157.2	77.7	0.52
जल	374.2	218.4	0.33

एक शताब्दी पूर्व जब कुछ गैसों को केवल वर्द्धित दाब द्वारा द्रवीभूत करना असम्भव सिद्ध हुआ तो ऐसी गैसें जिनके क्रान्तिक ताप कमरे के ताप से भी कम थे **स्थायी** गैसें कहलाने लगीं ।

गैसीय अवस्था से द्रव अवस्था में सतत संक्रमण की प्रायिकता को इन प्रावस्थाओं की संरचना याद्दृच्छिकता की पारस्परिक विशिष्टता के आधार पर समझा जा सकता है जैसा अध्याय 2 में विवेचित हो चुका है। दूसरी ओर, अव्यवस्थित अवस्था (द्रव) से पूर्णतया व्यवस्थित अवस्था (क्रिस्टल) में क्रमिक संक्रमण की प्रायिकता की कल्पना ही दुष्कर है और यही कारण है कि गलनांक पर असातत्य को पार किये बिना पदार्थों को क्रिस्टलित करना अथवा क्रिस्टलों को गलाना सम्भव नहीं हो पाता—क्रिस्टल को गलाने के लिये कोई क्रांतिक ताप नहीं होता ।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा नियम

गैसों के गुणधर्म, बॉयल का नियम । चार्ल्स तथा गे-लुसैक का नियम । एवोगैड्रो का नियम । मानक अवस्थायें ।

आदर्श गैस नियम, $pV = RT$

शुद्ध परमाणु भार निकलाने में एवोगैड्रो–नियम का उपयोग । अणु भारों का निश्चयन ।

परमाणु भार निकालने की अन्य विधियाँ—एक्स किरण विधि, गैसों की ऊष्मा धारिता, ठोसोंकी ऊष्मा धारिता, समाकृतिकता, रासायनिक अनुरूपता।

गैस घनत्व विधि द्वारा परमाणु भार। गतिक सिद्धान्त। अपसरण, विसरण माध्य मुक्त पथ। आदर्श आचरण से गैसों का विचलन, द्रव तथा गैसीय अवस्थाओं का सातत्य, क्रान्तिक ताप, दाब, घनत्व।

अभ्यास

9.15 250^{0} से० पर एक गैस नमूने का आयतन 750 मिली० है। उसी दाब पर 125^{0} से० पर इसका आयतन क्या होगा ? [उत्तर 571 मिली०]

9.16 1 सेमी०^{3} ठोस कार्बन डाइ आक्साइड (घनत्व 1.58 ग्रा०/सेमी०^{3}) से निकली हुई गैस का आयतन 20^{0} से० तथा 1 वायु० दाब पर कितना होगा ?

9.17 0° से० तथा 1 वायु० पर हीलियम का घनत्व 0.1785 ग्रा०/ली० है। 100° से० तथा 200 वायु० पर इसका घनत्व परिकलित कीजिये।

(उत्तर=26.1 ग्रा०/ली०)

9.18 250^{0} से० तथा 1 वायु० दाब पर किसी धारक (पात्र) में हाइड्रोजन भरी गई। $21^{0}K$ पर इस धारक में क्या दाब होगा ? इस प्रयोग के प्रारम्भ तथा अन्त में गैस का घनत्व क्या होगा ?

9.19 मानक अवस्थाओं में एक औंस–अणु भार गैस का आयतन कितने घनफुट होगा ?* (उत्तर 22.4)

9.20 मानक अवस्थाओं में हाइड्रोजन सायनाइड का घनत्व 1.29 ग्रा०/ली० है। हाइड्रोजन सायनाइड वाष्प का आभासी अणुभार परिगणित कीजिये।

9.21 मानक अवस्थाओं में 22.4 घनफुट कार्बन डाइ आक्साइड का भार कितने औंस होगा ? (उत्तर 44)

9.22 एक हाथ से चलने वाले साधारण साइकिल पम्प का आयतन लगभग 0 01 घनफुट है और साइकिल के टायर का आयतन लगभग 0.06 घनफुट। यदि टायर में प्रति वर्ग इंच पर 47 पौंड का गेज़ दाब हो तो पम्प से धक्का देते समय किस स्थान पर वायु टायर में प्रविष्ट होने लगेगी ? यदि टायर में गेज़ दाब 20 पौंड/वर्ग इंच के बजाय 50 पौंड/वर्ग इंच हो तो क्या टायर में प्रति धक्के (स्ट्रोक) पर दाब परिवर्तित होगा ?

9.23 किसी एक तत्व (एक उपधातु) की ऊष्माधारिता 0.0483 कैलारी प्रति ग्राम है। इस तत्व का स्थूल परमाणु भार परिकलित कीजिये। यदि इस तत्व के हाइड्राइड में 1.555% हाइड्रोजन हो तो इस तत्व के सही परमाणु भार के सम्भव मान क्या होंगे ? इन दो प्रयोगात्मक आँकड़ों से सही परमाणु भार निकालिये।

(उत्तर 128, 64.8n, 127.6)

*यहाँ पर यह बता देना रोचक होगा कि ल्यूबैक के चतुर कारीगरों ने 1 घनफुट बर्फ के समान ठंडे जल के भार के $\frac{1}{1000}$ भाग को एक औंस के रूप में परिभाषित किया।

9.24 25^0 से० तथा 1 वायु० पर एक गैस का घनत्व 5.37 ग्रा०/ली० प्राप्त हुआ। इस गैस का अणुभार क्या होगा ? माप करने पर इसकी ऊष्माधारिता 0.039 कैलारी/ग्रा० ज्ञात हुई। इस गैस के अणु में कितने परमाणु होंगे ? क्या आप इस गैस की पहचान कर सकते हैं ? (उत्तर 131.3, एक, Xe)

9.25 अत्यन्त निम्न दाब पर एथिलीन का घनत्व मानक अवस्थाओं में प्राप्त आदर्श घनत्व, 1.251223 ग्राम/ली० के संगत है। एथिलीन का सूत्र C_2H_4 है। इस दी हुई सूचना के आधार पर एथिलीन का परिशुद्ध परमाणु भार ज्ञात कीजिये। हाइड्रोजन का परमाणु भार 1.0080 मानते हुये कार्बन का परमाणु भार परिकलित कीजिये।

9.26 फास्फोरस त्रि-आक्साइड का घनत्व जिसका तात्विक संघटन P_2O_3 है, 800° से० तथा 1 वायु० पर 2.35 ग्रा०/ली० ज्ञात हुआ। बाष्प का शुद्ध सूत्र क्या होगा ? (उत्तर P_4O_6)

9.27 उस तत्व का परमाणु भार क्या होगा जिसके गुणधर्म निम्न प्रकार हैं:
(क) 1 ग्रा० तत्व 0.3425 ग्रा० क्लोरीन से संयोग करता है।
(ख) 20^0 से० पर ठोस तत्व की ऊष्माधारिता 0.031 कैलारी/ग्राम है ?

9.28 एक सरंध्र पट्टिका में से होकर ड्यूटेरियम (परमाणु भार 2.0147) हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक शीघ्रता से या कम शीघ्रता से अपसरित होगा ? दोनों अणुओं के अपसरण की आपेक्षिक दरें परिकालेत कीजिये। एक हाइड्रोजन परमाणु तथा एक ड्यूटेरियम परमाणु से बने एक अणु के अपसरण की सापेक्ष दर क्या होगी ? (उत्तर=कम, 0.707, 0.816)

9.29 1.038 ग्रा० भार के धातु खण्ड को अम्ल से प्रतिकृत करने पर 229 मिली० हाइड्रोजन गैस प्राप्त हुई जिसकी माप जल के ऊपर की गई। प्रयोग के समय ताप 18° से० तथा बैरोमीटरी दाब 745.5 मिमी० था। इस तत्व के परमाणु भार के सम्भावित मान क्या हैं ? ठोस तत्व की ऊष्माधारिता 0.0552 कैलारी/ग्रा० थी। परमाणु भार के सम्भावित मानों में कौन सा ठीक है ?

9.30 गैस अणुओं की तीव्र गति होने पर भी सामान्य रूप से विसरण इतना मन्द प्रक्रम क्यों है ? विसरण किन दशाओं में आणविक-गति की चाल से सम्पन्न होता है ?

9.31 एक कार्बनिक पदार्थ का विश्लेषण दहन करके किया गया। 0.200 ग्रा० नमूने से 0.389 ग्राम कार्बन डाइ आक्साइड तथा 0.277 ग्रा० जल उत्पन्न हुये। एक दूसरे नमूने से, जिसका भार 0.150 ग्रा० था, दहन के उपरान्त मानक अवस्थाओं में 37.3 मिली० नाइट्रोजन उत्पन्न हुई। इस यौगिक का आनुभविक सूत्र क्या है ?

9.32 25^0 से० तथा 740.3 मिमी० पर 0.1100 ग्राम भार के एक गैस नमूने का आयतन 24.16 मिली० था। इस पदार्थ का अणुभार परिकलित कीजिये।
(उत्तर 114.3)

9.33 20^0 से० तथा 743 मिमी० पर एक गैस के 191 मिली० आयतन का भार 0.132 ग्रा० ज्ञात किया गया। इस गैस का अणुभार क्या होगा ? यह गैस कौन सी है ?

9.34 (क) 200 मिली० ऐसीटिलीन C_2H_2 के पूर्ण दहन के लिये आक्सिजन के कितने आयतन की आवश्यकता होगी और कितनी कार्बन डाइ आक्साइड उत्पन्न होगी ?

(ख) सल्फर डाइ आक्साइड, SO_2, तथा हाइड्रोजन सल्फाइड, H_2S की परस्पर अभिक्रिया से मुक्त गन्धक तथा जल बनते हैं। इस प्रकार से 25 मिली० हाइड्रोजन सल्फाइड के साथ सल्फर डाइ आक्साइड का कितना आयतन अभिक्रिया करेगा ?

(उत्तर 500 मिली०, 400 मिली०, 12.5 मिली०)

9.35 8.00 ग्रा० गन्धक के पूर्ण दहन से मानक अवस्थाओं में निर्मित सल्फर डाइ आक्साइड का आयतन परिकलित कीजिये।

9.36 एक हाइड्रोकार्बन के नमूने में 7.75% हाइड्रोजन तथा 92.25% कार्बन प्राप्त हुआ। 100° से० तथा 1 वायु० पर बाष्पीकृत हाइड्रोकार्बन का घनत्व समान अवस्थाओं में आक्सिजन के घनत्व का 2.47 गुना पाया गया। हाइड्रोकार्बन का अणुभार क्या है तथा उसका सूत्र क्या है ?

9.37 गैस के एक नमूने को 25° से० पर जल के ऊपर एकत्र किया गया तो उसका आयतन 543.0 मिली० प्राप्त हुआ। वायुमण्डलीय दाब 730 मिमी० Hg था। मानक अवस्थाओं पर शुष्क गैस का क्या आयतन होगा ?

9.38 यदि 0° से० पर 100 लिटर हाइड्रोजन को 100 वायु० पर सम्पीड़ित किया जाय और यदि ताप 0° से० पर स्थिर रहे तो इसका आयतन 1000 मिली० से कम होगा या अधिक ? (देखिये चित्र 9.8)। नाइट्रोजन के लिये क्या उत्तर प्राप्त होगा ? क्या आप इन दोनों गैसों के आचरण में अन्तर की व्याख्या कर सकते हैं ?

१०

आयनिक संयोजकता तथा विद्युत् अपघटन

अध्याय 6 में यह संकेत किया जा चुका है कि तत्वों को कतिपय संयोजन शक्तियाँ, (संयोजकतायें) प्रदान करके यौगिकों के सूत्रों को प्रणालीवद्ध किया जा सकता है। किसी तत्व की संयोजकता की परिभाषा किसी तत्व के एक परमाणु द्वारा दूसरे परमाणुओं के साथ निर्मित संयोजकता बन्धों की संख्या के रूप में दी जा चुकी है।

संयोजकता तथा विशेषतया रासायनिक संयोग की प्रकृति के सम्बन्ध में स्पष्ट जानकारी प्राप्त करने के प्रयास के फलस्वरूप इधर संयोजकता की विचारधारा में से कई विचारधारायें फूटीं हैं—विशेषतः आयनिक संयोजकता, सह-संयोजकता तथा आक्सीकरण संख्या। इन समस्त विचार-धाराओं की परीक्षा इस अध्याय में तथा इसके अगले दो अध्यायों में की जावेगी। धात्विक संयोजकता की विवेचना अध्याय 24 में की जावेगी।

आयनिक संयोजकता के अतिरिक्त प्रस्तुत अध्याय में विद्युत् अपघटन एवं वैद्युत रासायनिक प्रक्रमों की विवेचना भी दी गई है।

10–1 आयन तथा आयनिक संयोजकता

स्थायी आयनों की विद्यमानता :

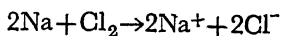
अध्याय 5 में आयनन विभव तथा अध्याय 8 में द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी की विवेचना करते समय यह उल्लेख किया जा चुका है कि गैस के परमाणु में एक इलेक्ट्रान खोकर एक धन आयन, यथा I^+, बनाने अथवा एक इलेक्ट्रान लाभ करके (अर्जित करके) एक ऋण आयन, यथा I^-, बनाने की शक्ति होती है। इलेक्ट्रान खोने अथवा इलेक्ट्रानों के लिये बन्धुता की यह शक्ति कई तत्वों में इतनी प्रबल होती है कि उनके धनायन या ऋण आयन अत्यन्त स्थायी हो जाते हैं और वे उन तत्वों के अधिकांश यौगिकों में वर्तमान रहते हैं।

आयोडीन परमाणु से जितने भी आयन बन सकते हैं उनमें केवल एकधा आवेशित ऋण आयन I^- ही, आयोडीन के यौगिकों में स्थायी होता है। यह आयन, जिसे **आयोडाइड** आयन कहते हैं, प्रबल धातुओं के आयडाइडों में वर्तमान रहता है। अन्य हैलोजेन भी एकधा आवेशित ऋण आयन बनाते हैं यथा **फ्लुओराइड आयन,** F^- ; **क्लोराइड आयन,** Cl^- **तथा ब्रोमाइड आयन,** Br^- ।

क्षारीय धातुओं के उदासीन परमाणुओं में अतिरिक्त इलेक्ट्रानों के लिये बन्धुता नहीं होती, किन्तु इसके विपरीत इनमें से प्रत्येक परमाणु अपने एक-एक इलेक्ट्रान शिथिलता से बाँधे रहता है—इतनी शिथिलतापूर्वक कि किसी ऐसे हैलोजेन की उपस्थिति में, जो इलेक्ट्रान ग्रहण कर सकता हो, वे एक इलेक्ट्रान गँवा कर एकधा आवेशित धन आयन बनाते हैं। ये धन जो क्षारीय धातुओं के प्रायः समस्त यौगिकों में वर्तमान रहते हैं, लिथियम आयन Li^+, सोडियम आयन Na^+, पोटैसियम आयन, K^+, रुबिडियम आयन, Rb^+ तथा सीज़ियम आयन Cs^+ कहलाते हैं।

किसी आयनिक क्रिस्टल की संरचना

जब धात्विक सोडियम तथा गैसीय क्लोरीन में अभिक्रिया होती है तो प्रत्येक सोडियम परमाणु अपना एक इलेक्ट्रान क्लोरीन परमाणु को प्रदान करता है :

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2Na^+ + 2Cl^-$$

इससे प्रत्येक सोडियम आयन तथा प्रत्येक क्लोराइड आयन के आसपास एक प्रबल स्थिर वैद्युत आकर्षण उत्पन्न हो जाता है। समान संकेत वाले आयनों के मध्य प्रतिकर्षण भी होता है। जब समस्त आयन या अणु एक दूसरे के इतने निकट आ जाते हैं कि उनकी इलेक्ट्रानीय संरचनायें सम्पर्क में आ जायें तो इनके मध्य क्रियाशील इन बलों या प्रतिकर्षण बलों के कारण ये आयन नियमित विधि से पुंजीभूत हो जाते हैं—प्रत्येक सोडियम आयन को चारों ओर से छह क्लोराइड आयन सन्निकट पड़ोसी के रूप में घेर लेते हैं और शेष समस्त सोडियम आयन कुछ दूरी पर रहे आते हैं। चित्र 4.6 में सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल की संरचना प्रदर्शित की गई है।

आयनिक बंध, आयनिक संयोजकता

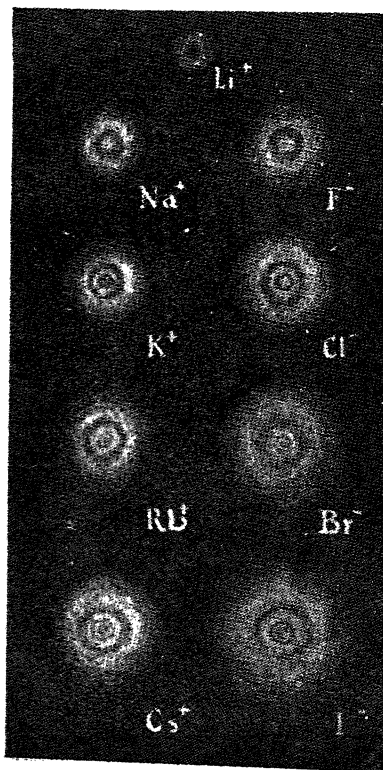
ऋणआयनों तथा धनायनों के मध्य क्रियाशील प्रबल स्थिर वैद्युत बलों को **आयनिक बंध** कहते हैं। किसी आयन पर विद्युत् आवेश का परिमाण (e इकाइयों में) उसकी **आयनिक संयोजकता** कहलाता है। जैसे कि सोडियम क्लोराइड में सोडियम की आयनिक संयोजकता +1 है और यह **एक-धनात्मक** कहलाता है जबकि क्लोरीन की आयनिक संयोजकता −1 और यह **एक ऋणात्मक** कहलाता है।

आँख से दिखाई पड़ने वाले किसी पदार्थ के बड़े नमूने को निश्चित रूप से वैद्युततः उदासीन होना चाहिये। इसमें या तो धनात्मक या ऋणात्मक आयनों की अधिकता हो सकती है जिसके अनुसार यह धनात्मक रूप से या ऋणात्मक रूप से आवेशित होगा किन्तु आवेश की मात्रा, जो e इकाइयों में मापित होती है सदैव ही परमाणुओं की संख्या से कम होगी। अतः सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल में वस्तुतः उतने ही Na^+ होने चाहिये जितने कि Cl^- आयन और इसका सूत्र Na^+Cl^- होगा। इस प्रकार से क्रिस्टल के संघटन एवं यौगिक के सूत्र ये दोनों ही रचक तत्वों की आयनिक संयोजकता द्वारा निश्चित होते हैं—इन आयनिक संयोजकताओं का योग शून्य होना चाहिये।

आयनिक संयोजकता तथा आवर्त सारणी

यह अत्यन्त आश्चर्यजनक तथ्य है कि प्रत्येक क्षारीय आयन तथा प्रत्येक हैलोजेनीय आयन में इलेक्ट्रानों की उतनी ही संख्या है जितनी कि उत्तम गैसों में से किसी एक गैस में। इन आयनों का स्थायित्व एवं उत्तम गैसों में रासायनिक क्रियाशीलता के अभाव का एक ही कारण हो सकता है—वह है किसी परमाणविक नाभिक के चारों ओर 2, 10, 18, 36, 54 तथा 86 इलेक्ट्रानों के विन्यास का असाधारण स्थायित्व।

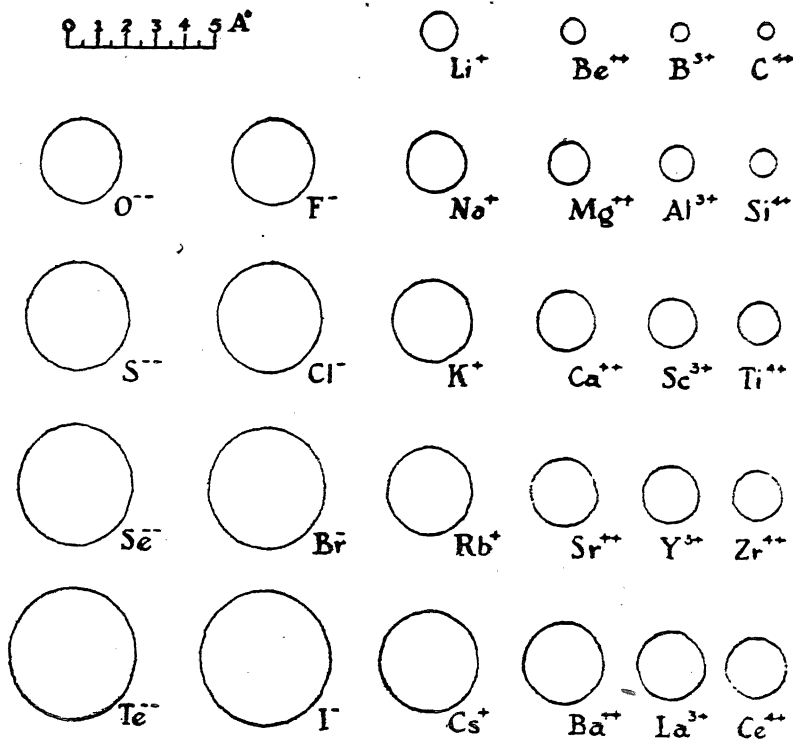
क्षारीय धातुयें (आवर्त सारणी के प्रथम समूह में) एक-धनात्मक हैं क्योंकि उनके परमाणुओं में उत्तम गैसों की अपेक्षा एक इलेक्ट्रान अधिक होता है और यह इलेक्ट्रान सरलतापूर्वक विलग हो सकता है जिससे संगत धनायन की सृष्टि होती है यथा, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb^{+} तथा Cs^{+}। अन्य परमाणुओं की तुलना में एक क्षारीय धातु के परमाणु से वाह्यतम इलेक्ट्रान जिस सुगमता से विलग हो जाता है वह प्रथम आयनन विभवों के मानों से, जो सारणी 5.5 तथा चित्र 5.4 में दिये गये हैं, स्पष्ट हो जाता है। क्षारीय धातुओं के प्रथम आयनन विभवों के मान अन्य सभी तत्वों से कम हैं। इन परमाणुओं को आयनित करने में अन्य परमाणुओं की अपेक्षा कम ऊर्जा की आवश्यकता पड़ती है। क्षारीय धातुओं के गैस परमाणुओं को आयनित करने के लिये आवश्यक ऊर्जा की मात्रा, किलोकैलारी/मोल में, सारणी 10.1 में दी गई है।

सभी हैलोजेन (आर्वत सारणी के सप्तम समूह में) एक ऋणात्मक हैं क्योंकि इनमें से प्रत्येक के परमाणु में उत्तम गैस की अपेक्षा 1 इलेक्ट्रान कम होता है और वे सुगमता से एक इलेक्ट्रान अर्जित करके संगत ऋण आयन उत्पन्न करते हैं यथा F^{-}, Cl^{-}, Br^{-} तथा I^{-}। जब किसी परमाणु में एक अतिरिक्त इलेक्ट्रान संयुक्त होकर ऋणआयन बनाता है तो जो ऊर्जा मुक्त होती है वह परमाणु की **इलेक्ट्रान बन्धुता** कहलाती है। हैलोजेनों के ये इलेक्ट्रान बन्धुता मान अन्य परमाणुओं से उच्चतर हैं, जिन्हें सारणी 10.1 में दिया गया है।

चित्र 10.1 क्षार आयनों तथा हैलाइड आयनों में इलेक्ट्रान-वितरण।

सारणी 10–1

क्षारीय धातुओं की आयनन ऊर्जायें तथा हैलोजेनों की इलेक्ट्रान बन्धुतायें

क्षारीय धातुयें	आयनन ऊर्जा किलोकैलारी/मोल	हैलोजेन	इलेक्ट्रान बन्धुता किलोकैलारी/मोल
लिथियम	124.3		
सोडियम	118.5	फ्लुओरीन	90
पोटैसियम	100.1	क्लोरीन	92
रुबिडियम	95.9	ब्रोमीन	89
सीज़ियम	89.2	आयोडीन	79

चित्र 10.1 में क्षारीय आयनों तथा हैलोजेनीय आयनों के अन्तर्गत इलेक्ट्रान-वितरण प्रदर्शित किया गया है। यह देखा जाता है कि इन आयनों में संगत उत्तम गैसों से गहरा साम्य है, जिन्हें कुछ बड़े पैमाने पर चित्र 5.3 में प्रदर्शित किया जा चुका है।

चित्र 10.2 आयनों की आयनिक त्रिज्याओं को प्रदर्शित करने वाला रेखा चित्र।

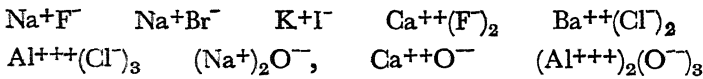
नाभिकीय आवेश में वृद्धि होने से, इलेक्ट्रान कोश नाभिक के पास खिंच आते हैं; जैसे कि फ्लुओराइड आयन का +9e नाभिक-आवेश सोडियम आयन में बढ़कर +11e हो जाता है जिससे सोडियम आयन फ्लुओराइड आयन की अपेक्षा 30% छोटा है।

आयनिक त्रिज्याओं के मान निश्चित किये जा चुके हैं और यदि दो त्रिज्याओं का योग निकाला जाय तो क्रिस्टल में आयनों के मध्य की वांच्छित सम्पर्क-दूरी प्राप्त हो जाती है। इन मानों को चित्र 10.2 में प्रदर्शित किया गया है।

आवर्त सारणी के द्वितीय समूह के परमाणु भी दो इलेक्ट्रानों की हानि करके उत्तम गैस संरचना वाले आयन उत्पन्न कर सकते हैं। ये आयन हैं : Be^{++}, Ca^{++}, Sr^{++} तथा Ba^{++}। यही कारण है कि क्षारीय-मृदा तत्वों की संयोजकतायें द्विधनात्मक होती हैं। तृतीय समूह के तत्व त्रि-धनात्मक, चतुर्थ समूह के तत्व चतु: धनात्मक होंगे। आदि आदि।

इस प्रकार इन तत्वों के द्विअंगी लवणों के सूत्र आवर्त सारणी में उनकी स्थिति के ज्ञात होने से ही लिखे जा सकते हैं :—

Na^+F^- Na^+Br^- K^+I^- $Ca^{++}(F^-)_2$ $Ba^{++}(Cl^-)_2$

$Al^{+++}(Cl^-)_3$ $(Na^+)_2O^{--}$, $Ca^{++}O^{--}$ $(Al^{+++})_2(O^{--})_3$

प्रथम और द्वितीय समूहों की प्रबल धातुओं तथा आवर्त सारणी के ऊपरी दाहिने सिरे की प्रबल अधातुओं के मध्य आयनिक यौगिक बनते हैं। साथ ही प्रबल धातुओं के धनायनों एवं अम्लों के ऋणआयनों, विशेष रूप से ऑक्सि अम्लों के ऋणआयनों, के मध्य आयनिक यौगिक बनते हैं।

अभ्यास

10.1 निकटतम उत्तम गैस (निऑन) के विन्यास की कल्पना करते हुये यह बताइये कि मैगनीशियम तथा आक्सिजन परमाणुओं से कौन से आयन उत्पन्न हो सकते हैं? मैगनीशियम तथा आक्सिजन की आयनिक संयोजकतायें क्या हैं? मैगनीशियम आक्साइड का प्रागुक्त संघटन क्या होगा?

10.2 निम्न यौगिकों के परमाणुओं की आयनिक संयोजकतायें निर्धारित कीजिये :

Na_2O, $MgCl_2$, Al_2O_3, CsF, SiO_2, PF_5

यह बताइये कि प्रत्येक आयन में किस उत्तम गैस-विन्यास की कल्पना की गई है।

10.3 ऐल्यूमिनियम परमाणु का इलेक्ट्रान विन्यास क्या है? और त्रि-धनात्मक ऐल्यूमिनियम आयन, Al^{+++} का क्या होगा? किन आर्बिटलों में से ये तीन संयोजकता इलेक्ट्रान विलग हुये होंगे? Al^{++++} आयन से युक्त कोई यौगिक क्यों नहीं पाये जाते हैं?

10-2 पिघले लवणों का विद्युत्अपघटनी अपघटन

आयनों की खोज रासायनिक पदार्थों के साथ विद्युत् धारा की अन्तर्क्रिया के प्रयोगात्मक अनुसन्धानों के फलस्वरूप हुई। ये अनुसन्धान उन्नीसवीं शती के प्रारम्भ में ही होने लगे थे किन्तु सन् 1830 के आसपास मिशायल फैरेडे (1791-1867) द्वारा ये अत्यन्त सफलतापूर्वक सम्पन्न हुये।

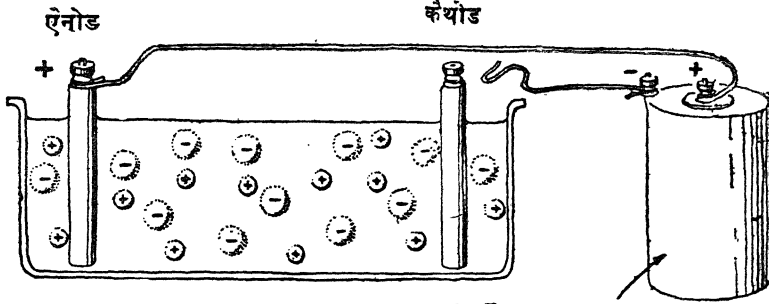
पिघले सोडियम क्लोराइड का विद्युत्अपघटन

अन्य पिघले लवणों की भाँति पिघला सोडियम क्लोराइड भी (यह लवण 801° से० पर पिघलता है) विद्युत्धारा का चालन करता है। धारा के चालन-प्रक्रम की अवधि में रासा-

ऐनोड

कैथोड

+

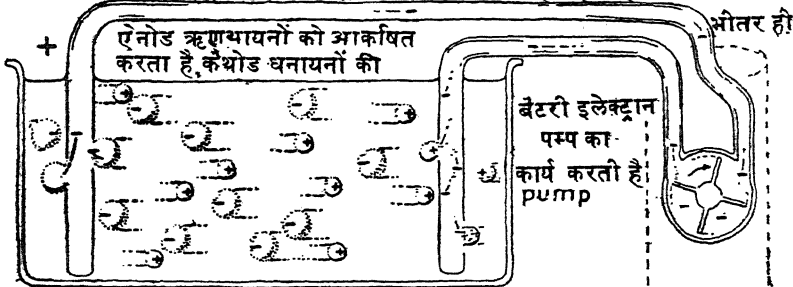
- +

NaCl जैसे संगलित लवण में ऋण आयनों (Cl^-) तथा धनायनों (Na^+) की बराबर संख्या होती है।

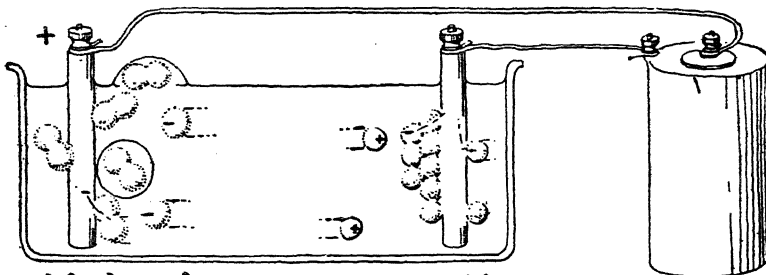
बैटरी या दिष्ट धारा का कोई अन्या स्रोत

जब परिपथ बंद हो जाता है तो इलेक्ट्रान इस प्रकार प्रवाहित होते हैं मानो नली के भीतर हों

+

ऐनोड ऋणआयनों को आकर्षित करता है, कैथोड धनायनों की

बैटरी इलेक्ट्रान पम्प का कार्य करती है। pump

ऋण आयन ऐनोड के अतिरिक्त इलेक्ट्रान प्रदान करके anode and उदासीन परमाणु बन जाते हैं

धनायनों को कैथोड से इलेक्ट्रान प्राप्त होते हैं जिससे वे भी उदासीन परमाणु बन जाते हैं

क्लोरीन के उदासीन परमाणु मिल कर क्लोरीन गैस (Cl_2) के बुलबुले बनाते हैं

उदासीन सोडियम परमाणु धात्विक सोडियम का स्तर बनाते हैं।

चित्र 10.3 संगलित सोडियम क्लोराइड का विद्युत् अपघटन।

यनिक अभिक्रिया होती है–लवण अपघटित हो जाता है। यदि पिघले हुए सोडियम क्लोराइड को एक मूषा में लेकर उसमें दो इलेक्ट्रोड (कार्बन दंड) डुबो दिये जायँ और विद्युत् विभव (बैटरी या जनित्र से) व्यवहृत किया जाय तो धात्विक सोडियम ऋण इलेक्ट्रोड–कैथोड–पर और क्लोरीन गैस धन इलेक्ट्रोड–ऐनोड, पर उत्पन्न होगी। किसी पदार्थ के इस प्रकार के वैद्युत अपघटन को **विद्युत् अपघटन** कहते हैं।

आयनिक चालन की प्रक्रिया

पिघले सोडियम क्लोराइड में क्रिस्टलीय पदार्थ की भाँति सोडियम तथा क्लोरीन आयनों की समान संख्या होती है। ये आयन अत्यन्त स्थायी होते हैं और सरलता से न तो इलेक्ट्रान ग्रहण करते हैं और न विलग ही करते हैं। एक ओर जहाँ क्रिस्टल में ये आयन अपने स्थानों में पड़ोसियों द्वारा दृढ़तापूर्वक बँधे होते हैं, वहीं पिघले हुये लवण में वे पर्याप्त स्वच्छ-न्दता से इधर उधर गति करते रहते हैं।

विद्युत्जनित्र अथवा बैटरी इलेक्ट्रानों को कैथोड की ओर ढकेलती है और ऐनोड से उन्हें दूर पम्प करती है––इलेक्ट्रान किसी धातु या अर्द्ध धात्विक चालक, यथा ग्रेफाइट में स्वच्छन्दतापूर्वक गति कर सकते हैं। किन्तु इलेक्ट्रान लवण-जैसे पदार्थों में साधारणतया प्रवेश नहीं कर सकते। क्रिस्टलीय पदार्थ विद्युत्रोधी होते हैं फलतः पिघले लवण द्वारा प्रदर्शित विद्युत्चालकता इलेक्ट्रानीय चालकता (धात्विक चालकता) न होकर एक विभिन्न प्रकार की चालकता होती है जिसे **आयनिक चालकता** या **विद्युत्अपघटनी चालकता** कहते हैं। इस प्रकार की चालकता द्रव में आयनों की गति के फलस्वरूप होती है। ऋणावेशित कैथोड द्वारा धनायन, Na^+, आकर्षित हो जाते हैं और उसकी ओर गति करने लगते हैं जबकि ऋणआयन, Cl^- ऐनोड द्वारा आकृष्ट होकर उसकी ओर गति करते हैं (चित्र 10.3)।

इलेक्ट्रोड अभिक्रियायें

उपर्युक्त कथन में द्रव के भीतर विद्युत् चालन की प्रक्रिया का वर्णन आ चुका है। अब हम उस विधि पर विचार करेंगे जिससे इलेक्ट्रोडों एवं द्रव के मध्य धारा प्रवाहित होती है अर्थात् अब हम **इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं** पर विचार करेंगे।

कैथोड पर होने वाली अभिक्रिया इस प्रकार है:––कैथोड द्वारा आकर्षित सोडियम आयन कैथोड के ही द्वारा वाहित इलेक्ट्रानों से संयोग करके सोडियम परमाणु बनाते हैं अर्थात् सोडियम धातु बनाते हैं। फलतः **कैथोड अभिक्रिया** इस प्रकार है:

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na \qquad (1)$$

संकेत e^- इलेक्ट्रान को प्रदर्शित करता है जो यहाँ पर कैथोड से प्राप्त होता है। इसी प्रकार ऐनोड पर क्लोराइड आयन अपने अतिरिक्त इलेक्ट्रानों को ऐनोड को ही प्रदान करके क्लोराइड परमाणु में परिणत हो जाते हैं जो परस्पर संयोग करके क्लोरीन गैस के अणु में परिवर्तित हो जाते हैं। **ऐनोड अभिक्रिया** इस प्रकार है:––

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 \uparrow + 2e^- \qquad (2)$$

सम्पूर्ण-अभिक्रिया :

इस प्रकार से इस प्रणाली में विद्युत् चालन का पूरा प्रक्रम निम्न पदों में सम्पन्न होता है :

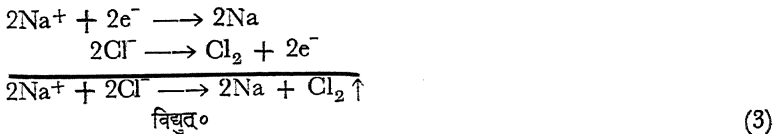
1. कैथोड के भीतर एक इलेक्ट्रान पम्प होता है।
2. कैथोड में से एक इलेक्ट्रान बाहर निकलता है और वह पार्श्ववर्ती सोडियम आयन को सोडियम धातु के एक परमाणु में परिवर्तित कर देता है।
3. आयनों की गति के द्वारा इलेक्ट्रान का आवेश द्रव के आरपार चालित होता है।
4. क्लोराइड आयन अपने अतिरिक्त इलेक्ट्रान को ऐनोड को प्रदान कर देता है जिससे क्लोरीन गैस का अर्ध अणु बन जाता है।
5. इलेक्ट्रान ऐनोड से निकलकर जनित्र या बैटरी की ओर अग्रसर होता है।

(हर विद्यार्थी को यह ध्यान से समझना चाहिये कि इस जटिल क्रिया को कई खंडों में विभाजित करके प्रत्येक प्रक्रम का विश्लेषण करने पर इसमें कोई रहस्य नहीं दिखाई पड़ेगा। यदि यह क्रिया रहस्यमय प्रतीत हो तो इसे ध्यानपूर्वक अध्ययन करना चाहिये और यदि आवश्यकता पड़े तो शिक्षक से इसकी व्याख्या करने के लिये कहना चाहिये)।

विद्युत्अपघटनी अपघटन की सम्पूर्ण अभिक्रिया दो इलेक्ट्रोड-अभिक्रियाओं के योग के बराबर होती है। समीकरण (2) में परिपथ के चारों ओर दो इलेक्ट्रान प्रदर्शित किये गये है अतः हमें समीकरण (1) को द्विगुणित कर लेना होगा

$$2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$$
$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$
$$\overline{2Na^+ + 2Cl^- \xrightarrow[\text{विद्युत०}]{} 2Na + Cl_2\uparrow} \qquad (3)$$

अथवा

$$2NaCl \xrightarrow[\text{विद्युत०}]{} 2Na + Cl_2 \qquad (4)$$

समीकरण 3 तथा 4 समतुल्य हैं। दोनों ही सोडियम क्लोराइड को तात्विक रचकों में प्रदर्शित करते हैं। तीर के नीचे संक्षिप्त रूप में "विद्युत्०" (विद्युत् अपघटन के लिये) यह सूचित करने के लिये लिखा हुआ है कि यह अभिक्रिया विद्युत् धारा के प्रवाह से ही होती है।

अभ्यास

10.4 पिघले हुये मैगनीशियम क्लोराइड, $MgCl_2$ के विद्युत् अपघटन से मैगनीशियम तथा क्लोरीन बनते हैं। कैथोड अभिक्रिया, ऐनोड अभिक्रिया तथा सम्पूर्ण-अभिक्रिया के समीकरण लिखिये।

10-3 जलीय लवण-विलयन का विद्युत् अपघटन

यद्यपि शुद्ध जल किंचित मात्रा में भी विद्युत्-चालन नहीं करता किन्तु लवण का विलयन (या अम्ल या समाधार) अच्छा चालक होता है। विद्युत् अपघटन के समय इलेक्ट्रोडों पर रासायनिक अभिक्रियायें घटित होती हैं। कभी कभी इन अभिक्रियाओं में गैसीय हाइड्रोजन तथा आक्सिजन की उत्पत्ति होती है, जैसा कि अध्याय 6 में बतलाया जा चुका है।

इस प्रकार के विलयन में होकर विद्यत् धारा प्रवाहित करने पर जो घटना घटती है वह पिछले अनुभाग में वर्णित पिघले लवण के अनुरूप है। इसमें निम्न पाँच **पद** होते हैं :—

1. कैथोड के भीतर इलेक्ट्रान पम्प होते हैं,
2. कैथोड से इलेक्ट्रान पार्श्ववर्ती आयनों या अणुओं पर कूद कर कैथोड-अभिक्रिया उत्पन्न करते हैं,
3. विलयित आयनों की गति द्वारा द्रव के आरपार विद्युत चालित होती है।
4. विलयन में इलेक्ट्रान आयनों या अणुओं से कूदकर ऐनोड तक पहुँचते हैं और एनोड अभिक्रिया उत्पन्न करते हैं,
5. इलेक्ट्रान ऐनोड से निकलकर जनित्र या बैटरी की ओर अग्रसर होते हैं।

आइये, सोडियम क्लोराइड के तनु विलयन पर विचार करें (चित्र 10.4)। इस विलयन में से होकर चालन प्रक्रिया (पद 3) ठीक उसी प्रकार होती है जिस प्रकार से पिघले सोडियम क्लोराइड में। यहाँ पर विलयित सोडियम आयन कैथोड की ओर अग्रसर होते हैं और विलयित क्लोराइड आयन ऐनोड की ओर। आयनों की इस प्रकार की गति के कारण ऋण विद्युत आवेश ऐनोड की ओर, किन्तु कैथोड से दूर, वाहित होता है।

तनु लवण विलयों की इलेक्ट्रोड अभिक्रियायें पिघले लवणों से सर्वथा भिन्न होती हैं। तनु लवण विलयन के विद्युत् अपघटन से कैथोड पर हाइड्रोजन उत्पन्न होती है और ऐनोड पर आक्सिजन, किन्तु पिघले लवण के विद्युत् अपघटन से सोडियम और क्लोरीन ही उत्पन्न होते हैं।

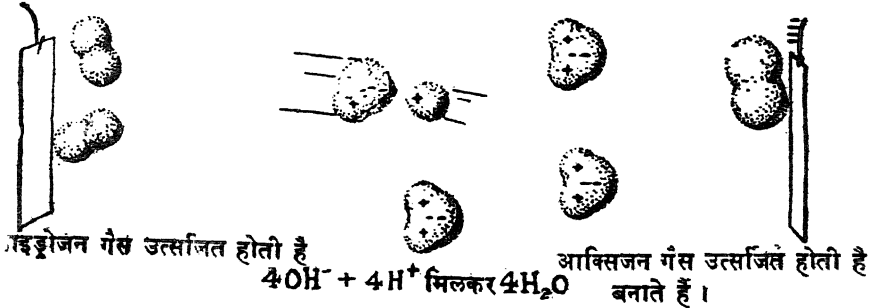
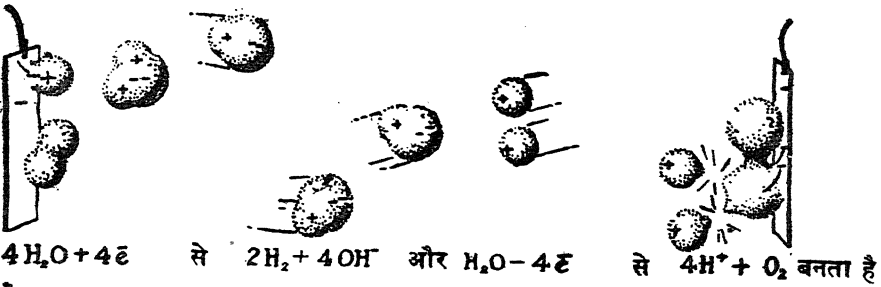
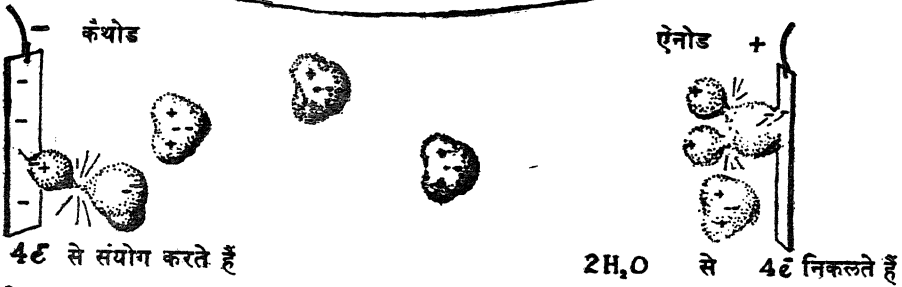
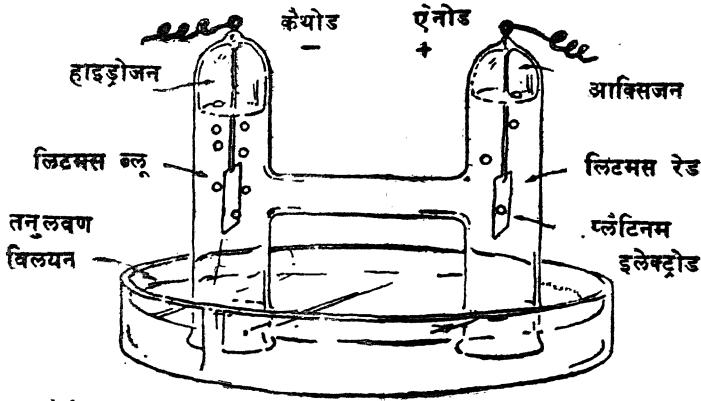
तनु लवण विलयन में कैथोड अभिक्रिया का स्वरूप इस प्रकार है :

$$2e^- + 2H_2O \rightarrow H_2 \uparrow + OH^- \qquad (5)$$

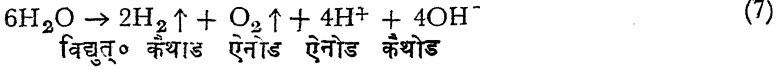
ऐनोड के दो इलेक्ट्रान दो जल अणुओं से अभिक्रिया करके एक अणु हाइड्रोजन तथा दो हाइड्रोक्साइडआयन उत्पन्न करते हैं। आणविक हाइड्रोजन, गैस के बुदबुदों के रूप में बाहर निकल जाती है (जब कैथोड के आसपास का विलयन हाइड्रोजन से संतृप्त हो जाता है) और हाइड्रोक्साइड आयन विलयन में रहे आते हैं। **ऐनोड अभिक्रिया** निम्न प्रकार होती है :—

$$2H_2O \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e \qquad (6)$$

दो जल अणुओं से चार इलेक्ट्रान धनाग्र में प्रवेश करते हैं और जल अणु अपघटित होकर एक आक्सिजन अणु तथा चार हाइड्रोजन आयन बनाते हैं।

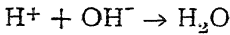
अन्य रासायनिक अभिक्रियाओं की भाँति ही ये इलेक्ट्रोड अभिक्रियायें कई **पदों** में घटित होती हैं अतः पिछले वाक्य में दी गई ऐनोड अभिक्रिया से यह नहीं समझना चाहिए कि सभी आवश्यक घटनायें पूरी हो चुकी हैं।

चित्र 10.4 तनु जलीय लवण विलयन का विद्युत् अपघटन।

सम्पूर्ण-अभिक्रिया समीकरण (5) को 2 से गुणा करने तथा समीकरण (6) को जोड़ने से प्राप्त होती है।

$$6H_2O \rightarrow 2H_2\uparrow + O_2\uparrow + 4H^+ + 4OH^- \quad (7)$$
विद्युत्० कैथाड ऐनोड ऐनोड **कैथोड**

समीकरण (5) में समीकरण (6) को जोड़ने के पूर्व 2 से गुणा करने की अवश्यकता इसीलिये पड़ती है कि जब किसी प्रणाली में से होकर विद्युत् धारा प्रवाहित होती है तो विलयन में कैथोड से इलेक्ट्रानों की उतनी ही संख्या प्रविष्ट होनी चाहिये जितनी कि विलयन में से ऐनोड में प्रविष्ट होती है। जिस रूप में समीकरण (5) लिखा हुआ है उसमें 2 इलेक्ट्रान भाग लेते हैं और समीकरण 6 में चार, अतः समीकरण (5) को द्विगुणित करना होगा।

लवण विलयन के विद्युत् अपघटन में यह देखा जाता है कि ऐनोड के आसपास का विलयन अम्लीय हो जाता है क्योंकि हाइड्रोजन आयन उत्पन्न होते हैं और कैथोड के आसपास का विलयन समाधारीय, क्योंकि हाइड्रोक्साइड आयन उत्पन्न होते हैं। फलतः इस अभिक्रिया को अम्लों तथा समाधारों, जैसे कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अथवा सोडियम हाइड्रोक्साइड के उत्पादन में प्रयुक्त किया जा सकता है।

यदि इस प्रस प्रणाली को ऐसे ही रहने दिया जाय तो कालक्रम में ऐनोड के निकट उत्पन्न हाइड्रोजन आयन तथा कैथोड के निकट उत्पन्न हाइड्रोक्साइड आयन परस्पर विसरित होकर संयोग करके जल बनाते हैं :—

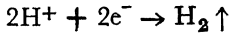
$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

यह अभिक्रिया विशेष रूप से तब होती है जब विद्युत्अपघट्य विलयन को विद्युत् अपघटन के समय आलोड़ित किया जाता है। यदि हाइड्रोजन आयन द्वारा हाइड्रोक्साइड आयन के उदासीनीकरण की यह अभिक्रिया पूर्णतः चालू रहे तो सम्पूर्ण विद्युत् अपघटन अभिक्रिया निम्न प्रकार होगी :

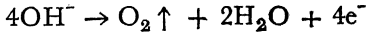
$$2H_2O \rightarrow 2H_2\uparrow + O_2\uparrow \quad (8)$$
विद्युत्० कैथोड ऐनोड

इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं की विवेचना करते समय हमने इस तथ्य से कोई लाभ नहीं, उठाया कि जो विद्युत्अपघट्य प्रयुक्त हो रहा है वह सोडियम क्लोराइड है। निस्सन्देह इलेक्ट्रोड अभिक्रियायें समस्त तनु जलीय विद्युत्अपघट्य के विलयनों के लिये एक समान होती है, यहाँ तक कि शुद्ध जल के लिये भी। जब इलेक्ट्रोडों को विशुद्ध जल में स्थापित करके विद्युत् विभव व्यवहृत किया जाता हैं तो (5) तथा (6) अभिक्रियायें होने लगती हैं। किन्तु शीघ्र ही कैथोड के आसपास हाइड्रोक्साइड आयनों की और ऐनोडों के आसपास हाइड्रोजन आयनों की इतनी सान्द्रता हो जाती है कि विलोम (पश्च) विद्युत् विभव उत्पन्न हो जाता है जिससे अभिक्रियायें बन्द हो जाती हैं। विशुद्ध जल में भी कुछ आयन होते हैं (हाइड्रोक्साइड आयन तथा हाइड्रोजन आयन), ये आयन मन्द गति से इलेक्ट्रोडों की ओर अग्रसर होते हैं और इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं से उत्पन्न आयनों (क्रमशः H^+ तथा OH^-) को उदासीन करते रहते हैं। विशुद्ध जल के मध्य अत्यल्प धारा प्रवाहित होती है जिसके कारण विशुद्ध जल का विद्युत् अपघटन अत्यन्त मन्द गति से होता है।

उपर्युक्त (5) तथा (6) समीकरणों द्वारा यह प्रदर्शित होता है कि इलेक्ट्रोडों पर जल-अणुओं का अपघटन होता है। ये समीकरण बहुत कुछ उदासीन लवण विलयनों में होने वाली सामान्य आणविक अभिक्रियाओं को ही प्रदर्शित करते हैं। फिर भी अम्लीय विलयनों में,

जिनमें हाइड्रोजन आयनों की उच्च सान्द्रता होती है, कैथोड अभिक्रिया निम्न रूप में ही हो सकती हैं :—

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$$

और समाधारीय विलयनों में जिनमें हाइड्रोक्साइड आयनों की उच्च सान्द्रता होती है, ऐनोड अभिक्रिया निम्न प्रकार से होगी :—

$$4OH^- \rightarrow O_2 \uparrow + 2H_2O + 4e^-$$

विशुद्ध जल में अत्यल्प आयनों द्वारा वाहित धारा की तुलना में विद्युत्‌अपघटनी विलयन में इलेक्ट्रोडों के मध्य आयनों द्वारा अधिक धारा वहन होती है। विद्युत् से अपघटित होने वाले सोडियम क्लोराइड विलयन में सोडियम आयन कैथोड क्षेत्र में जाते हैं जहाँ उनके घन क्विद्युत आवेशों से हाइड्रोक्साइड आयनों के ऋण विद्युत् आवेशों की, जो कैथोड अभिक्रिया द्वारा उत्पन्न हुये हैं, कमी पूरी हो जाती है। इसी प्रकार क्लोराइड आयन ऐनोड की ओर अग्रसर होकर अम्लीय अभिक्रिया द्वारा उत्पन्न हाइड्रोजन आयनों की कमी वैद्युत दृष्टि से पूरी कर देते हैं।

विद्युत् अपघटन के समय कैथोड पर हाइड्रोक्साइड आयनों तथा ऐनोड पर हाइड्रोजन आयनों की उत्पति लिटमस या अन्य ऐसे ही सूचक द्वारा प्रदर्शित की जा सकती है।

अन्य विद्युत्‌अपघट्यों के तनु जलीय विलयनों का विद्युत् अपघटन सोडियम क्लोराइड की ही भाँति होता है जिसमें इलेक्ट्रोडों पर हाइड्रोजन तथा आक्सिजन गैसें उत्पन्न होती हैं। किन्तु सान्द्र विद्युत्‌अपघटनी विलयन भिन्न रूप से आचरण कर सकते हैं, जैसे कि सान्द्र लवण-जल (सोडियम क्लोराइड विलयन) के विद्युत् अपघटन से ऐनोड पर क्लोरीन तथा आक्सिजन दोनों उत्पन्न होते हैं। इस तथ्य को समझने के लिये यह याद रखना होगा कि सान्द्र लवण जल में ऐनोड के निकट क्लोराइड आयनों की संख्या अधिक रहती है जिनमें से कुछ आयन ऐनोड को इलेक्ट्रान प्रदान करके क्लोरीन अणुओं का निर्माण करते रहते हैं।

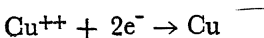
10-4 फैरैडे के विद्युत् अपघटन सम्बन्धी नियम

महान अंग्रेज रसायनज्ञ तथा भौतिकशास्त्री मिशायल फैरैडे ने 1832-33 में विद्युत् अपघटन के मूलभूत नियमों से सम्बन्धित अपनी खोज की सूचना दी। ये नियम इस प्रकार हैं:—

1. विद्युत् अपघटन के समय कैथोड या ऐनोड-अभिक्रिया से उत्पन्न किसी पदार्थ का भार सेल में प्रवाहित होने वाली विद्युत् की मात्रा के अनुक्रमानुपाती होता है।

2. समान विद्युत् मात्रा के द्वारा उत्पन्न विभिन्न पदार्थों के भार उन पदार्थों के समतुल्य भारों के समानुपाती होते हैं।

ये नियम इस तथ्य से प्रतिफलित कहे जाते हैं कि विद्युत् पृथक पृथक कणों से बनी हुई है जिन्हें इलेक्ट्रान कहते हैं और विद्युत् मात्रा को इलेक्ट्रानों की संख्या द्वारा व्यक्त किया जा सकता हैं। फैरैडे के द्वितीय नियम में उल्लिखित **समतुल्य भार** किसी पदार्थ के सूत्र-भार या परमाणु भार को उन इलेक्ट्रानों की संख्या से विभाजित करके प्राप्त किया जाता है जो इलेक्ट्रोड अभिक्रिया में उस पदार्थ के एक सूत्र से उत्पन्न होते हैं। उदाहरणार्थ, एक विलयन जिसमें क्यूप्रिक आयन हों, उसके विद्युत् अपघटन से कैथोड पर ताम्र निक्षेपित होता है। इलेक्ट्रोड अभिक्रिया इस प्रकार होगी :—

$$Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$$

इस समीकरण में एक Cu सूत्र में दो इलेक्ट्रान व्यवहृत हैं अतः इस अभिक्रिया में ताम्र का समतुल्य भार परमाणु भार को दो से भाग देने पर प्राप्त होगा।

1 ग्राम अणु (मोल) इलेक्ट्रानों के आवेश का परिमाण (इलेक्ट्रानों की एवोगैड्रो संख्या) 96500 विद्युत्-कूलम है। यह **फैरैड** कहलाता है।

1 फैरैडे = 96500 कूलम = 96500 एम्पीयर सेकंड

ध्यान रहे कि मिलिकान तैल बिन्दु प्रयोग तथा अन्य विधियों के द्वारा निर्धारित एक इलेक्ट्रान का आवेश (अध्याय 3) -1.602×10^{-19} कूलम है। एवोगैड्रो संख्या 0.6023×10^{24} होती है। इन दोनों संख्याओं का गुणनफल −96500 विद्युत् कूलम है। तदनुसार इलेक्ट्रानों की एवोगैड्रो संख्या या 1 ग्रामअणु (मोल) इलेक्ट्रानों में विद्युत् आवेश, या विद्युत् मात्रा भी यही है। इस मात्रा को ऋण विद्युत् के रूप में न व्यक्त करके धन-विद्युत् के रूप में व्यक्त करने की प्रथा है। *

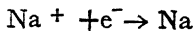
रासायनिक पदार्थों के भार तथा विद्युत् अपघटनी सेल में से प्रवाहित होने वाली विद्युत् मात्रा को ज्ञात करना सहज होगा। यदि यह ध्यान में रखा जाय कि परमाणुओं की संख्या तथा इलेक्ट्रानों की संख्या में क्या सम्बन्ध होता है। आपको स्मरण रहना चाहिए कि विद्युत् धारा, एम्पीयर में मापी जाती है और यह सेल से होकर प्रवाहित होने वाली विद्युत् की **दर** को बताती हैं। विद्युत्-मात्रा ज्ञात करने के लिये धारा में सेकंडों में मापे जाने वाले समय से गुणा करना होगा। यदि एक एम्पीयर एक सेकंड तक प्रवाहित हो तो विद्युत की मात्रा 1 कूलम होगी।

विद्युत् रासायनिक अभिक्रियाओं की मात्रात्मक गणनायें सामान्य रासायनिक क्रियाओं के भार सम्बन्धी परिकलनों के ही समान होती हैं। अन्तर इतना ही होता है कि 1 मोल इलेक्ट्रानों को प्रदर्शित करने के हेतु फैरैडे प्रयुक्त होता है।

प्रत्येक विद्यार्थी यह देखेगा कि जिस वोल्टता पर सेल कार्य करता है उसका प्रभाव सेल में अभिक्रिया करने वाले विभिन्न पदार्थों के भारों पर नहीं पड़ता। इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं में भाग लेने वाले पदार्थों के भार सेल में से होकर प्रवाहित होने वाली विद्युत् मात्रा के द्वारा ही पूर्ण रूप से निश्चित होते हैं। यदि सेल में व्यवहृत वोल्टता निम्न हुई तो सेल में से होकर धारा प्रवाहित नहीं होगी किन्तु यदि वोल्टता इतनी उच्च हो कि वह सेल में से होकर धारा प्रवाहित कर सके तो निश्चित समय में अभिक्रिया की मात्रा केवल धारा द्वारा निश्चित होगी, वोल्टता द्वारा नहीं।†

उदाहरण 1 : एक सेल में जिसमें संगलित सोडियम क्लोराइड भरा है, 20 ऐम्पीयर की धारा कितने समय तब प्रवाहित की जाय कि कैथोड पर 23 ग्राम धात्विक सोडियम उत्पन्न हो? ऐनोड पर कितनी क्लोरीन उत्पन्न होगी?

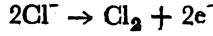
हल : कैथोड अभिक्रिया निम्न प्रकार होगी

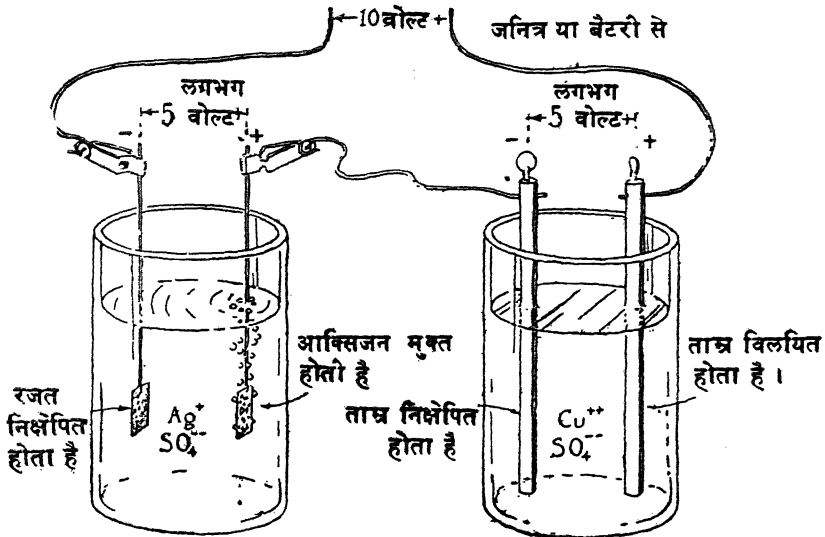
$$Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na$$

अतः सेल में से होकर 1 ग्रामअणु (मोल) इलेक्ट्रान निकलने पर 1 मोल सोडियम परमाणु उत्पन्न होंगे। 1 मोल इलेक्ट्रान 1 फैरैडे के तुल्य हैं और 1 मोल

*फैरैडे का मान ज्ञात करने के लिये सिलवर आयन, Ag^+ वाले विलयन में से 1 ग्राम अणु रजत निक्षेप होने के लिये आवश्यक विद्युत मात्रा का मापन किया जाता है। मिलिकान ने तैल बिन्दु द्वारा इलेक्ट्रान का आवेश ज्ञात कर लेने के पश्चात् एवोगैड्रो संख्या का मान इस संख्या से फैरैडे को विभाजित करके प्राप्त किया।

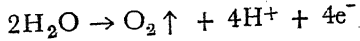
†यहाँ पर यह मान लिया गया है कि सेल में जो रासायनिक अभिक्रिया हो रही है उसकी प्रकृति में वोल्टता में परिवर्तन होने से कोई अन्तर नहीं पड़ता।

सोडियम परमाणु सोडियम के ग्राम-परमाणु, 23 ग्रा० के तुल्य। अतः आवश्यक विद्युत् मात्रा 96500 कूलम या एक फैरैडे हुई। 1 कूलम 1 ऐम्पीयर प्रति सेकंड के तुल्य होता है अतः यदि सेल में से होकर एक ऐम्पीयर 96500 सेकंड तक प्रवाहित हो तो 96500 कूलम विद्युत् प्रवाहित होगी और 20 एम्पीयर 96500/20 = 4825 सेकंड तक अथवा 1 घंटा 20 मिनट 25 सेकंड तक। ऐनोड अभिक्रिया इस प्रकार होगी :—

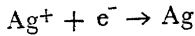
$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

1 मोल आणविक क्लोरीन, Cl_2, बनने के लिये सेल में से होकर 2 फैरैडे प्रवाहित होना चाहिए अतः **1** फैरैडे से 1 ग्राम परमाणु यानी 35.46 ग्रा० क्लोरीन उत्पन्न होगी।

उदाहरण 2 : दो सेल श्रेणी में वृद्ध हैं और उनमें से धारा प्रवाहित की जा रही है (सेलों को श्रेणीवद्ध तब कहा जाता है जब जनित्र या बैटरी से तार में से होकर प्रवाहित होने वाले सभी इलेक्ट्रान सर्वप्रथम प्रथम सेल के कैथोड से ऐनोड में प्रवाहित हों और फिर द्वितीय सेल में कैथोड से ऐनोड में और इसी प्रकार यह शृंखला आगे बढ़े)। सेल A में सिलवर सल्फेट का जलीय विलयन है जो रजत आयन, Ag^+ तथा सल्फेट आयन, $SO4^{--}$, उत्पन्न करता है। इस सेल में प्लैटिनम के इलेक्ट्रोड हैं जिन पर कोई अभिक्रिया नहीं होती। सेल B में ताम्र सल्फेट विलयन, $CuSO_4$ है और उसमें ताम्र के इलेक्ट्रोड हैं। इसमें तब तक धारा प्रवाहित की गई जब तक सेल A के ऐनोड पर 1.600 ग्राम आक्सिजन मुक्त नहीं हो गई। बताइये कि दूसरे इलेक्ट्रोड पर क्या हुआ? (देखिये चित्र 10.5)।

चित्र 10.5 श्रेणी में बद्ध दो विद्युत् अपघटनी सेल।

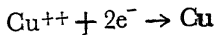
हल : सेल A डके ऐनो पर

$$2H_2O \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+ + 4e^-$$

अभिक्रिया होती है अतः 32 ग्राम आक्सिजन मुक्त करने के लिये 4 फैरेडे विद्युत् की आवश्यकता होगी। मुक्त आक्सिजन की मात्रा 1.600 ग्रा० है जो 32 ग्राम का $\frac{1}{20}$ है अतः सेल में से प्रवाहित होने वाली विद्युत भी 4 फैरैडे का $\frac{1}{20}$ अर्थात् 0.2 फैरैडे होगी। विद्युत् की यह मात्रा अन्य तीन इलेक्ट्रोडों में से प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर होने वाली इलेक्ट्रोड अभिक्रिया में भाग ले चुकी होगी।

अब सेल A के कैथोड पर होने वाली अभिक्रिया पर विचार करें। इस इलेक्ट्रोड पर धात्विक रजत निक्षेपित होती है। फलतः कैथोड अभिक्रिया निम्न प्रकार होगी :—

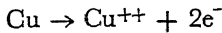
$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$

1 फैरैडे के द्वारा 1 ग्राम-परमाणु रजत, अर्थात् 107.880 ग्राम रजत निक्षेपित होगी अतः सेल में से होकर 0.200 फैरैडे के प्रवाह से 0.2 × 107.880 = 21.576 ग्रा० रजत प्लैटिनम कैथोड पर निक्षेपित होगी।

सेल B के कैथोड पर

$$Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$$

अभिक्रिया होती है।

2 फैरेडे विद्युत् द्वारा कैथोड पर एक ग्राम-परमाणु अर्थात् 63.57 ग्रा० ताम्र निक्षेपित होता है अतः 0.200 फैरैडे द्वारा 6.357 ग्रा० ताम्र निक्षेपित होगा।

इस सेल के ऐनोड पर ताम्र इलेक्ट्रोड से ताम्र विलयित होकर विलयन में Cu^{++} उत्पन्न करता है। ऐनोड से उतने ही इलेक्ट्रान प्रवाहित होते हैं, जितने कि कैथोड से, अतः ऐनोड में से उतनी ही ताम्र की मात्रा विलयित होती है जितनी कि कैथोड पर निक्षेपित होगी, जो कि 6.357 ग्रा० है। ऐनोड अभिक्रिया इस प्रकार है:

$$Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e^-$$

यहाँ यह बता दिया जाय कि जनित्र या बैटरी द्वारा जो पूर्ण वोल्टता-अन्तर प्राप्त होता है (चित्र में इसे 10 वोल्ट दिखाया गया है) वह श्रेणी में लगे दोनों सेलों के मध्य विभाजित हो जाता है। यह आवश्यक नहीं कि यह विभाजन समान हो, जैसा कि अंकित है, किन्तु यह दोनों सेलों के गुणधर्मों पर अवलम्बित होता है।

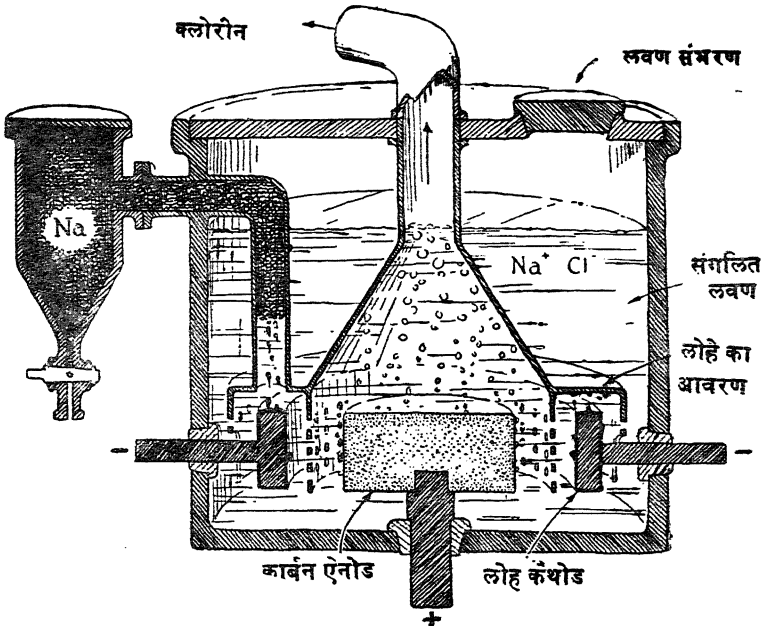
अभ्यास

10.5 पिघले मैगनीशियम क्लोराइड, $MgCl_2$ में से होकर 1 फैरैडे विद्युत् प्रवाहित करने पर कितने ग्राम मैगनीशियम और कितने ग्राम क्लोरीन मुक्त होंगे?

10-5 तत्वों का विद्युत्अपघटनी उत्पादन

कई धातुएँ तथा कतिपय अधातुयें विद्युत्अपघटनी विधियों द्वारा निर्मित की जाती हैं। विद्युत्अपघट्य युक्त जल के विद्युत्अपघटन से हाइड्रोजन तथा आक्सिजन उत्पन्न होती हैं। या तो क्षारीय धातुएँ, क्षारीय मृदा धातुयें, मैगनीशियम, ऐल्यूमिनियम तथा अन्य कई धातुयें इसी रूप में या विशिष्ट उपयोगों के लिये उनके यौगिकों के विद्युत्रासायनिक अपचयन द्वारा उत्पादित की जाती है।

सोडियम तथा क्लोरीन का उत्पादन

अनेक विद्युत्रासायनिक प्रक्रमों की सफलता उत्पाद को शुद्ध अवस्था में प्राप्त करने की कुशलतापूर्ण युक्तियों पर निर्भर करती है। दृष्टान्त के रूप में हम एक ऐसे सेल का उदाहरण ले सकते हैं जो सोडियम क्लोराइड से धात्विक सोडियम तथा तात्विक क्लोरीन बनाने के लिये प्रयुक्त होता है। पिघला हुआ सोडियम क्लोराइड (प्रायः कुछ सोडियम कार्बोनेट के साथ, जो गलनांक घटाने के लिये मिलाया जाता है) एक पात्र में लिया जाता है जिसमें कार्बन ऐनोड तथा लोह कैथोड होते हैं जो एक लोह-पट द्वारा पृथक् रहते हैं और एक पाइप (नल) में मिल जाते हैं जैसा कि चित्र 10.6 में अंकित है। गैसीय क्लोरीन एक नल द्वारा बाहर लाई जाती है और पिघला सोडियम विद्युत्अपघट्य से हल्का होने के कारण ऊपर उठ जाता है जिसे संग्राहक-ताल में बहा कर बाहर कर लिया जाता है।

चित्र 10.6 संगलित सोडियम क्लोराइड के विद्युत् अपघटन द्वारा सोडियम तथा क्लोरीन प्राप्त करने के लिए काम में लाया जाने वाला सेल।

इस विधि से संयुक्त राष्ट्र अमेरिका में व्यवहार में आने वाली क्लोरीन का केवल 8% उत्पादित होता है। इसकी अधिकांश मात्रा लवण-जल के विद्युत्अपघटन द्वारा सोडियम हाइड्रोक्साइड तथा हाइड्रोजन के उत्पादन के समय होती है।

वैद्युत रासायनिक प्रक्रमों की लागत

फैरैडे के नियमों से हमें किसी वैद्युत रासायनिक प्रक्रम को सम्पन्न करने के लिये आवश्यक विद्युत् ऊर्जा की लागत का ठीक ठीक अनुमान नहीं लग पाता। विद्युत् की यह लागत प्रयुक्त वैद्युत ऊर्जा से निश्चित की जाती है और यह ऊर्जा कूलमों में, विद्युत् की मात्रा, तथा वोल्टों में विभव अन्तर, के गुणनफल के तुल्य होती हैं। वैद्युत ऊर्जा की इकाई वाट-सेकंड (1 वाट सेकंड = 1 कूलम वोल्ट = 1 एम्पीयर वोल्ट सेकंड) अथवा अधिक प्रचलित इकाई किलोवाट-घंटा है। उपर्युक्त प्रकार के परिकलनों से विद्युत्अपघटनी विधि द्वारा किसी पदार्थ की निश्चित मात्रा उत्पन्न करने के लिये आवश्यक विद्युत् मात्रा ही ज्ञात हो सकती है, किन्तु वह वोल्टता नहीं जिस पर वह आपूरित की जाय। सेल जितनी वोल्टता प्रदान करता है या उसके कार्यशील होने के लिये जितनी वोल्टता की आवश्यकता होती है, उसको निश्चित करने वाले सिद्धान्त अत्यन्त जटिल हैं और उनका संक्षिप्त विवरण अध्याय 23 में दिया गया है।

किसी भी व्यापारिक प्रक्रम में आवश्यक वोल्टता का प्रर्याप्त अंश सेल में वर्तमान विद्युत्अपघटन के वैद्युत प्रतिरोध पर विजय पाने के लिये आवश्यक होता है। इससे संगत ऊर्जा ऊष्मा में परिवर्तित हो जाती है और कभी कभी विद्युत्अपघट्य को पिघला हुआ रखने में सहायक होती है। यदि किसी सेल की क्रियाशील वोल्टता ज्ञात हो और प्रति किलोवाट-घंटा (कि० वा० घं०) विद्युत् शक्ति की लागत ज्ञात हो तो विद्युत् की लागत का परिकलन किया जा सकता है। कतिपय औद्योगिक प्रक्रमों में, जैसे कि ऐल्यूमिनियम के उत्पादन में, विद्युत् की लागत चालन की पूरी लागत को इस प्रकार नियन्त्रित करती है कि औद्योगिक संयंत्र जलविद्युत् शक्ति के स्रोतों के निकट ही स्थापित किये जाते हैं। यही कारण है कि अमेरिका में महत्वपूर्ण विद्युत्रासायनिक औद्योगिक संयंत्र नियागरा जलप्रपात के निकट प्रशान्त महासागर तथा दक्षिणी पश्चिमी भाग में बनाये गये हैं।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

आयनिक संयोजकता, आयन, स्थिर वैद्युत आकर्षण। आयनिक बंध एक धनात्मक, द्विधनात्मक . . . आदि, एकऋणात्मक द्विऋणात्मक आदि। आयनिक संयोजकता तथा आवर्त सारणी।

आयनिक संयोजकता का उत्तम गैस की इलेक्ट्रानीय संरचनाओं से सम्बन्ध। आयनन ऊर्जायें तथा इलेक्ट्रान बन्धुता, आयनिक त्रिज्या।

पिघले लवण, आयनिक (विद्युत्अपघटनी) चालकता, विद्युत् अपघटन, कैथोड अभिक्रिया, ऐनोड अभिक्रिया, सम्पूर्ण अभिक्रिया।

इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं तथा सम्पूर्ण अभिक्रियाओं के लिये समीकरण लेखन।

जलीय विलयनों का विद्युत् अपघटन, आयनिक चालन, कैथोड अभिक्रिया, ऐनोड अभिक्रिया।

फैरैडे के विद्युत् अपघटन सम्बन्धी नियम।

फैरैडे : इलेक्ट्रानों की एवोगैड्रो संख्या 96500 कूलम। विद्युत् मात्रा सम्बन्धी परिकलन।

सोडियम तथा क्लोरीन का विद्युत अपघटनी उत्पादन। विद्युत रासायनिक प्रक्रमों की लागत।

अभ्यास

10.6 सोडियम से लेकर क्लोरीन तक के तत्वों के धनात्मक आयनों पर क्या आवेश होंगे, यदि यह मान लिया जाय कि उनके परमाणु इतने इलेक्ट्रान खो सकते हैं कि निऑन की संरचना प्राप्त हो जाय ? इन तत्वों के संगत आक्साइडों के सूत्र लिखिये।

10.7 निम्न यौगिकों में तत्वों की आयनिक संयोजकतायें तत्वों के संकेतों के ऊपर उतने ही + या – चिन्ह लगाकर, निर्धारित कीजिए :—

LiF	LiI,	Na_2O	$FeCl_3$	CaH,	HCl
$CaCl_2$	$MgCl_2$	$FeCl_2$	TiO_2	BaO	SiF_4
B_2O_3	KBr	Na_2S	$RaCl_2$	CaS	LiH

आवर्त सारणी की सहायता से यह ज्ञात कीजिए कि इन यौगिकों में से किनके आयनों में उत्तम गैस संरचनायें नहीं हैं ? उनके सूत्रों को रेखांकित कीजिए।

10.8 सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल को कौन से बल परस्पर धारण किए हैं ?

10.9 मैगनीशियम आक्साइड तथा सोडियम फ्लुओराइड की क्रिस्टल संरचनायें सोडियम क्लोराइड के ही समान हैं (चित्र 4.6 में प्रदर्शित)। मैगनीशियम आक्साइड सोडियम फ्लुओराइड की अपेक्षा आधिक कठोर हैं। क्या आप कठोरता में इतने अधिक अन्तर का कारण बता सकते हैं ? आप यह भी बता सकते हैं कि मैगनीशियम आक्साइड का गलनांक (2800° से०) सोडियम फ्लुओराइड (992° से०) से इतना उच्चतर क्यों हैं ? (ध्यान रहे कि दोनों पदार्थों में आयनों की इलेक्ट्रानीय संरचना एक समान है)।

10.10 एक धात्विक तार में होकर विद्युत् धारा कैसे चालित होती है ? किसी अक्रिय कैथोड, यथा कार्बन कैथोड से पिघले सोडियम क्लोराइड में से होकर धारा कैसे चालित होती है ? और किस प्रकार पिघले सोडियम क्लोराइड से अक्रिय ऐनोड में ?

10.11 ठोस सोडियम क्लोराइड की अपेक्षा पिघला सोडियम क्लोराइड क्यों अच्छी तरह से धारा चालित करता है ?

10.12 पिघले हुए लिथियम हाइड्राइड, Li^+H^- के विद्युत्अपघटन से अक्रिय इलेक्ट्रोडों में से प्रत्येक पर कौन से पदार्थ बनेंगे ? LiH^- आयन की इलेक्ट्रानीय संरचना क्या है ?

10.13 तनु पोटैसियम सल्फेट विलयन में अक्रिय इलेक्ट्रोडों के मध्य विद्युत् चालन की पूर्ण प्रक्रिया की रूपरेखा दीजिए।

10.14 अक्रिय इलेक्ट्रोडों के साथ निम्न प्रणालियों के विद्युत्अपघटन की ऐनोड अभि-क्रिया, कैथोड अभिक्रिया तथा सम्पूर्ण अभिक्रिया के सभीकरण लिखिए :

(क) पिघला पोटैसियम ब्रोमाइड

(ख) पिघला सोडियम आक्साइड

(ग) सोडियम हाइड्रोक्साइड का जलीय तनु विलयन

(घ) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का जलीय तनु विलयन

(ङ) पिघला सिलवर ब्रोमाइड,

(च) सिलवर नाइट्रेट, $AgNO_3$ का तनु विलयन (कैथोड पर रजत निक्षेपित हो जाती है)

10·15 1 ऐम्पीयर धारा के द्वारा 1 घंटे अवधि में ताम्र सल्फेट, $CuSO_4$ विलयन में से कितना ताम्र निक्षेपित होगा ? (उत्तर 1.18 ग्रा०)

10.16 कभी कभी संगलित सोडियम हाइड्रोक्साइड, NaOH, के विद्युत्अपघटन द्वारा व्यापारिक रीति से सोडियम धातु बनाई जाती है,

(क) ऐनोड तथा कैथोड अभिकियाओं और सम्पूर्ण अभिक्रिया के समीकरण लिखिए।

(ख) एक सेल में बने हुए सोडियम का भार निकालिए यदि इसमें 1000 ऐम्पीयर धारा प्रवाहित हो रही हो ?

10.17 15 घंटे की अवधि तक क्रियाशील धारा के द्वारा 2.400 ग्रा० रजत निक्षेपित हुई। औसत धारा का परिकलन ऐम्पीयरों में कीजिए। (उत्तर 0.0398)

10.18 संयुक्त राष्ट्र अमेरिका में क्लोरीन का वार्षिक उत्पादन (1954 का) लगभग 2500,000 टन था। यह कल्पना करते हुए कि किसी प्रकार की क्षति नहीं होती, विद्युत्अपघटन द्वारा इतनी क्लोरीन प्रात करने के लिये कितने फैरैडे विद्युत् और कितने टन सोडियम क्लोराइड की आवश्यकता होगी ? यदि सेलों को 2.4 वोल्ट पर कार्यान्वित किया जाय तो देश की कुल 90,000,000 किलोवाट जल विद्युत् शक्ति का कितना अंश क्लोरीन के उत्पादन के लिए आवश्यक होगा ?

10.19 फेरस लोह तथा फेरिक लोह युक्त विलयन में से समान भार लोह के निक्षेपण के लिए आवश्यक विद्युत् मत्राओं की तुलना कीजिए। (उत्तर $\frac{3}{2}$)

10.20 प्रामाणिक दशाओं पर एक प्रयोग में श्रेणीबद्ध सेलों में से प्रवाहित होने पर विद्युतधारा के 10.78 ग्रा० रजत, 6.967 ग्रा० बिस्मथ तथा 3.178 ग्रा० ताम्र निक्षेपित हुए और 0.560 लिटर आक्सिजन तथा 1.12 लिटर क्लोरीन मुक्त हुई। इन आँकड़ों से आक्सिजन के अतिरिक्त (मान लो कि 8 है) प्रत्येक तत्व के समतुल्य भार परिकलित कीजिए। (परमाणु भार प्राप्त करने के लिए प्रत्येक समतुल्य भार को उपयुक्त गुणांक से गुणा कीजिए)

10.21 सोडियम हाइड्रोक्साइड, जो उद्योग में अत्यधिक काम में लाया जाता है, विद्युत् रासायनिक प्रक्रम द्वारा वृहत् मात्रा में तैयार किया जाता है।

लवण-जल (सोडियम क्लोराइड का सान्द्र जलीय विलयन) को एक उपकरण में विद्युत्‌अपघटित किया जाता है जिसमें कैथोड के आसपास का क्षेत्र ऐनोड क्षेत्र से एक झिल्ली द्वारा विलग रहता है। एनोड पर क्लोरीन मुक्त होती है और कैथोड पर हाइड्रोजन। कैथोड के चारों ओर का विलयन सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन बन जाता है क्योंकि क्लोराइड आयन तो दूर स्थानान्तरित हो जाते हैं और कैथोड अभिक्रिया द्वारा हाइड्रॉक्साइड आयन उत्पन्न होते हैं। इस प्रक्रम में होने वाली इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं के समीकारण लिखिए। प्रति फैरैडें पर क्लोरीन, हाइड्रोजन तथा सोडियम हाइड्रोक्साइड की कितनी मात्रायें उत्पन्न होती हैं? (उत्तर 36.5 ग्रा०, 1 ग्रा०, 40 ग्रा०)।

संदर्भ

रोजमैंरी, जी० एहल तथा ए० जे० इडें Faradays' Electrochemical Laws and the Determination of Equivalent Weights (Historical). जर्न० केमि० एजू०, 1951, **31**, 226।

डब्लू० सी० गार्डिनर Electrolytic Caustic and Chlorine Industries जर्न० केमि० एजु, 1953, **30**, 116।

११

शह संयोजकता तथा इलेक्ट्रानीय संरचना

11-1 सह संयोजकता की प्रकृति

पिछले अध्याय में हमने उन रासायनिक यौगिकों की विवेचना की है जिनमें आयन होते हैं और जिनका स्थायित्व कतिपय परमाणुओं द्वारा इलेक्ट्रानों की हानि तथा कतिपय परमाणुओं द्वारा उनके प्राप्त होने की प्रवृत्ति के कारण होता है। जब इन आयनिक पदार्थों को पिघलाया या जल में विलयित किया जाता है तो ये आयन स्वच्छन्दतापूर्वक पिघले पदार्थ या विलयन में इधर-उधर गति कर सकते हैं जिसके कारण वे विद्युत् चालक होते हैं।

किन्तु ऐसे अनेक पदार्थ हैं जिनमें ये गुणधर्म नहीं होते। इन अनायनिक पदार्थों की संख्या इतनी बड़ी है कि उनके उदाहरण ढूँढने की आवश्यकता नहीं—लवणों को छोड़कर प्रायः प्रत्येक पदार्थ इस वर्ग से सम्बन्धित है। अतएव पिघला गंधक, ठोस गंधक की ही भाँति विद्युत् रोधी है, यह विद्युत् का चालन नहीं कर पाता। द्रव वायु (द्रव आक्सिजन, द्रव नाइ-ट्रोजन), ब्रोमीन, गैसोलीन, कार्बन टेट्राक्लोराइड तथा अन्य अनेक द्रव पदार्थ भी विद्युतरोधी हैं। गैसें भी विद्युतरोधी होती हैं और जब तक उन्हें विद्युत् विसर्जन या अन्य ऐसी ही विधि द्वारा आयनित नहीं किया जाता, उनमें आयन विद्यमान नहीं होते।

इन अनायनिक पदार्थों के अणु परमाणुओं द्वारा बने होते हैं जो परस्पर दृढ़तापूर्वक बंधित रहते हैं। अतएव गन्धक को गलाने पर जो तृणपीत रंग का द्रव प्राप्त होता है उसमें S_8 अणु होते हैं, और प्रत्येक अणु 8 गन्धक परमाणुओं से बना होता है। द्रव वायु में O_2 तथा N_2 स्थायी द्विपरमाणुक अणु होते हैं; ब्रोमीन में Br_2 अणु, कार्बन टेट्राक्लोराइड में CCl_4 अणु—आदि।

अणुओं में परमाणु एक विशेष प्रकार के बन्ध द्वारा परस्पर दृढ़ता से मिले होते हैं, जिसे **सहचरित इलेक्ट्रान-युग्म बन्ध** या **सहसंयोजक बन्ध** कहते हैं। यह बन्ध इतना महत्वपूर्ण है और प्रायः समस्त पदार्थों में इस प्रकार विद्यमान है कि कैलीफोर्निया विश्वविद्यालय के प्रोफे-

सर गिलबर्ट न्यूटन लेविस (1875–1946) ने जिसने इसकी इलेक्ट्रानीय संरचना की खोज की, इसका नाम **रासायनिक बन्ध** रखा।

संयोजकता-बन्ध-सूत्रों में सहसंयोजक बन्ध को ही पड़ी रेखा द्वारा प्रदर्शित किया जाता है, यथा Br—Br तथा

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl—C—Cl \\ | \\ Cl \end{array}$$

जिसे रसायनज्ञ सौ वर्षों तक इसी रूप में लिखते रहे। इन सूत्रों का वर्णन अध्याय 6 में दिया जा चुका है और अध्याय 7 में इनका प्रयोग भी हुआ है।

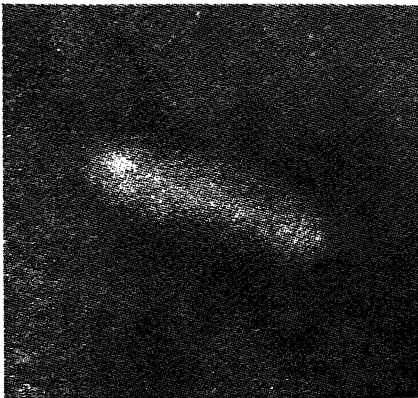
सहसंयोजक-बन्ध-सिद्धान्त के विकास के कारण आधुनिक रसायन पर्याप्त सरल हो गया है। रासायनिक बन्ध की प्रकृति तथा अणुओं के इलेक्ट्रानीय संरचना सम्बन्धी ज्ञान से रासायनिक तथ्यों को सम्बद्ध करके उन्हें समझना और स्मरण रखना पचास वर्ष पहले की अपेक्षा अब सुगम हो गया है। अतः रसायन के विद्यार्थी को चाहिए कि वह इस अध्याय को ध्यानपूर्वक पढ़े और सहसंयोजक बन्ध का स्पष्ट स्वरूप समझे।

11–2 सहसंयोजक अणु

हाइड्रोजन अणु :

सहसंयोजक अणु का सरलतम उदाहरण हाइड्रोजन अणु, H_2, है। इस अणु के लिए H:H इलेक्ट्रानीय संरचना लिखी जाती है जिससे यह संकेत मिलता है कि दो हाइड्रोजन परमाणुओं के मध्य दो इलेक्ट्रान सहचरित होते हैं और उनके मध्य एक बन्ध बनाते हैं। यह संरचना संयोजकता-बन्ध संरचना, H—H, के अनुरूप है।

हाइड्रोजन अणु के स्पेक्ट्रम अध्ययन से तथा क्वान्टम यांत्रिकी के सिद्धान्त के आधार पर किये गए परिकलनों से यह देखा गया है कि इसकी संरचना चित्र 11.1 में प्रदर्शित संरचना की ही भाँति होती है। दोनों नाभिक लगभग 0.74Å की दूरी पर दृढ़तापूर्वक स्थिर होते हैं—वे कमरे के ताप पर एक दूसरे से एक ऐंगस्ट्राम के शतांश आयाम पर और उच्चतर ताप पर इससे भी अधिक आयाम के साथ दोलित होते हैं। दोनों नाभिकों के क्षेत्र में दोनों ही इलेक्ट्रान अत्यन्त शीघ्रता से गति करते हैं, उनका काल-माध्य वितरण चित्र में प्रदर्शित छाया-

चित्र 11.1 हाइड्रोजन अणु में इलेक्ट्रान वितरण। अणु के दोनों नाभिक 0.74Å दूरी पर हैं।

भास से सूचित होता है। यह देखा जा सकता है कि दोनों इलेक्ट्रानों की गति दोनों नाभिकों के मध्य के छोटे से भाग में ही प्रमुख रूप से संकेन्द्रित होती है। (जहाँ इलेक्ट्रान घनत्व उच्चतम होता है वहीं पर नाभिक स्थित होते हैं)। इनकी तुलना हम दो इस्पात कन्दुकों (नाभिकों) से कर सकते हैं जो एक कड़े रबर के टुकड़े से बल्कैनाइज् (दोनों इलेक्ट्रान, जो चारों ओर शीघ्रता से घूमते हैं) रहते हैं जो उन्हे घेरे रहते हैं और परस्पर बाँधे भी रहता है। हाइड्रोजन अणु में इलेक्ट्रान एक साथ दोनों नाभिकों द्वारा गृहीत होकर दो हाइड्रोजन परमाणुओं के मध्य रासायनिक बंध बनाते हैं।

आयनिक संयोजकता पर विचार करते हुए हम देख चुके हैं कि प्रबलतर धातुओं तथा अधातुओं के परमाणुओं में एक या अधिक इलेक्ट्रान की हानि या लाभ करके एक अक्रिय गैस की इलेक्ट्रान संख्या प्राप्त करने की प्रबल प्रवृत्ति होती है। प्रोफेसर लेविस ने यह इंगित किया कि ऐसी ही प्रवृत्ति सहसंयोजक बन्ध युक्त अणुओं के निर्माण में भी कार्य करती है। सहसंयोजक बन्ध के इलेक्ट्रानों को प्रत्येक बन्धित परमाणु के लिए उत्तरदायी समझना चाहिए।

इस प्रकार एक इलेक्ट्रान वाला हाइड्रोजन परमाणु एक दूसरे इलेक्ट्रान को ग्रहण करके हीलियम-संरचना प्राप्त कर सकता है और हाइड्राइड ऋणआयन, $H:^-$ बनाता है जैसे कि लिथियम हाइड्राइड Li^+H^- लवण में। किंतु हाइड्रोजन परमाणु अपने एक इलेक्ट्रान को दूसरे हाइड्रोजन परमाणु के इलेक्ट्रान के साथ सहचरित करके भी हीलियम संरचना प्राप्त कर सकता है और इस प्रकार से वह सहचरित- इलेक्ट्रान-युग्म बन्ध बनाता है। इस प्रकार दोनों परमाणुओं में से प्रत्येक परमाणु अपने एक इलेक्ट्रान को सहचरित इलेक्ट्रान युग्म के लिये प्रदान करता है। सर्वप्रथम एक हाइड्रोजन परमाणु से सहचरित इलेक्ट्रान युग्म की गणना होती है तब दूसरे से, और यदि यह पूर्ण हो जाता है तो यह देखा जाता है कि हाइड्रोजन अणु के प्रत्येक परमाणु की हीलियम-जैसी संरचना हो जाती है :

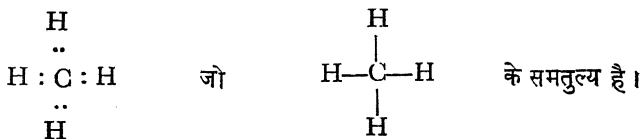
अन्य अणुओं में सह संयोजक बन्ध

अन्य अणुओं के सहसंयोजक बन्ध हाइड्रोजन अण के समान होते हैं। प्रत्येक सहसंयोजक बन्ध के लिए इलेक्ट्रानों के एक युग्म की आवश्यकता होती है और साथ ही प्रत्येक परमाणु के लिए एक आर्बिटल के अनुसार दो आर्बिटलों की भी आवश्यकता पड़ती है।

सह संयोजक बन्ध में दो परमाणुओं के मध्य सहचरित इलेक्ट्रानों का एक युग्म होता है जो दो स्थायी आर्बिटलों को अधिकृत किये रहते हैं, प्रत्येक परमाणु के लिए एक कोश होती है।

उदाहरणार्थ, ऊर्जा स्तर रेखा चित्र (चित्र 5.5 या आवरण पृष्ठ के भीतर) में यह देखा जा सकता है कि कार्बन परमाणु के L कोश में, चार स्थायी आर्बिटल तथा चार इलेक्ट्रान होते हैं जो बन्ध-निर्माण के काम आ सकते हैं। अतः यह चार हाइड्रोजन परमाणुओं

से संयोग कर सकता है, जिनमें से प्रत्येक में एक स्थायी आर्बिटल (1s आर्बिटल) तथा एक इलेक्ट्रान होता है और इस प्रकार 4 सहसंयोजक बन्ध बनते हैं :

$$\begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ H:C:H \\ \cdot\cdot \\ H \end{array} \quad \text{जो} \quad \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H \end{array} \quad \text{के समतुल्य है।}$$

इस अणु में प्रत्येक परमाणु उत्तम गैस संरचना को प्राप्त कर चुका है। ये सहचरित इलेक्ट्रान-युग्म उनसे सहचरित होने वाले प्रत्येक परमाणु के लिए उत्तरदायी होते हैं। *L* कोश में 4 सहचरित युग्मों तथा *K* कोश में एक असहचरित युग्म के सहित, कार्बन परमाणु निऑन संरचना प्राप्त कर चुकता है और प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु हीलियम संरचना को।

यह ज्ञात किया गया है कि आवर्त सारणी के मुख्य समूहों के परमाणु सामान्यतः अपने स्थायी यौगिकों में उत्तम गैस संरचना धारण किये रहते हैं।

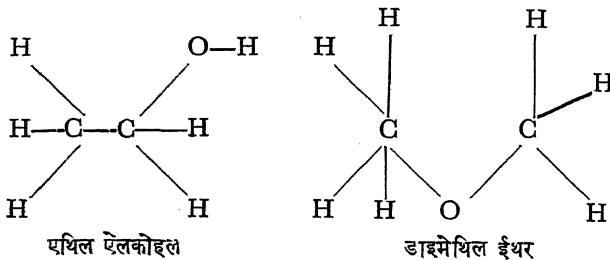
चित्र 11.2 एथिल ऐलकोहल, C_2H_5OH तथा डाइमेथिल ईथर, $(CH_3)_2O$ के समअवयवीय अणुओं की संरचनायें।

स्थायी अणुओं तथा संकर आयनों की संरचनायें सामान्यतः ऐसी होती हैं कि प्रत्येक परमाणु की इलेक्ट्रानीय संरचना उत्तम गैस परमाणु की सी होती है जिसमें से प्रत्येक सहसंयोजक बन्ध के सहचरित इलेक्ट्रान सहसंयोजक बन्ध द्वारा जुड़े दोनों परमाणुओं में से प्रत्येक में सम्मिलित कर लिया जाता है।

हीलियम के अतिरिक्त सभी उत्तम गैस परमाणुओं में वाह्यतम कोश में 8 इलेक्ट्रान होते हैं जो आर्बिटलों पर अवस्थित रहते हैं (एक 1.C आर्बिटल तथा तीन p आर्बिटल)। ये आठों इलेक्ट्रान **अष्टक** कहलाते हैं। जब कोई परमाणु दूसरे परमाणुओं को इलेक्ट्रान प्रदान करके अथवा उनसे ग्रहण करके या अन्य परमाणुओं के साथ इलेक्ट्रान-युग्मों में सहचारी बन कर उत्तम गैस संरचना प्राप्त कर लेता है तो यह **अष्टक को परिपूर्ण करते** हुए कहा जाता है।

11-3 सहसंयोजक यौगिकों की संरचना

आवर्त सारणी के प्रमुख समूहों के सहसंयोजक यौगिकों के अणुओं की इलेक्ट्रानीय संरचना उनके एक अणु में संयोजकता-इलेक्ट्रानों की संख्या गिनकर, फिर इन संयोजकता इलेक्ट्रानों को असहचरित इलेक्ट्रान-युग्मों तथा सहचरित इलेक्ट्रान-युग्मों में इस प्रकार विभाजित करके जिससे कि प्रत्येक परमाणु उत्तम गैस संरचना प्राप्त कर सके, लिखी जा सकती है। कभी-कभी परमाणुओं के परस्पर बन्धित होने की विधि के सम्बन्ध में प्रयोगात्मक जानकारी उपलब्ध होनी आवश्यक होती है। विशेषतया कार्बनिक यौगिकों के लिए इसकी आवश्यकता पड़ती है। जैसे कि C_2H_6O संघटन के दो यौगिक हैं—एथिल ऐलकोहल तथा डाइमेथिल ईथर।* इन दोनों पदार्थों के रासायनिक गुणधर्मों से यह पता चलता है कि इनमें से एक में (एथिल ऐलकोहल में) एक हाइड्रोजन परमाणु एक आक्सिजन परमाणु से संलग्न होता है जबकि डाइमेथिल ईथर में ऐसा कोई हाइड्रोक्सिल समूह नहीं होता। इन दोनों समअवयवी अणुओं की संरचनायें निम्न प्रकार हैं:—

(चित्र 11.2 भी देखिए)।

अधातुओं के साथ हाइड्रोजन के यौगिक:

आइये, सर्वप्रथम हम सप्तम समूह के सबसे हल्के तत्व फ्लुओरीन तथा हाइड्रोजन के यौगिक की सम्भावित संरचना पर विचार करें। हाइड्रोजन में एक एकाकी आर्बिटल तथा एक इलेक्ट्रान होता है फलतः यह किसी दूसरे तत्व के साथ एक एकाकी सहसंयोजक बन्ध निर्मित करके हीलियम विन्यास प्राप्त कर सकता है। हीलियम के वाह्यतर कोश, L कोश, में सात इलेक्ट्रान होते हैं ओर ये L कोश के चार आर्बिटल अधिकृत किये रहते हैं। ये सात

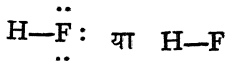
* दूसरा उदाहरण n-ब्यूटेन तथा आइसोब्यूटेन का है, देखिये अनुभाग 7.6।

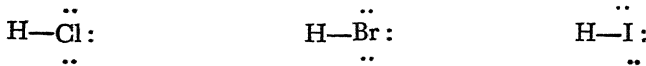
इलेक्ट्रान तीन आर्बिटलों में तीन इलेक्ट्रान-युग्म बनाते हैं और चौथे आर्बिटल में केवल एक इलेक्ट्रान रह जाता है। अतः फ्लुओरीन भी अपने विषम इलेक्ट्रान का प्रयोग करके एक एकाकी सहसंयोजक बन्ध बनाकर उत्तम गैस विन्यास प्राप्त कर सकता है। इस प्रकार से हमें हाइड्रोजन फ्लुओराइड की निम्न संरचना प्राप्त होती है :

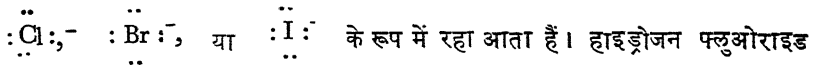
$$H:\overset{..}{\underset{..}{F}}:$$

इस हाइड्रोजन फ्लुओराइड अणु में एक ही सहसंयोजक बन्ध (सहचरित-इलेक्ट्रान युग्म बन्ध) है जो हाइड्रोजन परमाणु तथा फ्लुओरीन परमाणु को दृढ़तापूर्वक बाँधे रखता है।

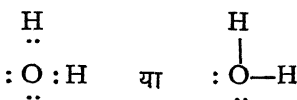
प्रायः ऐसी इलेक्ट्रानीय संरचना के प्रदर्शन में विन्दुओं द्वारा सहचरित इलेक्ट्रान-युग्म को न प्रदर्शित करके सहसंयोजक बन्ध के लिए एक पड़ी-रेखा प्रयुक्त करना सुविधाजनक होता है। कभी कभी, प्रत्येक परमाणु के वाह्य कोश में असहचरित युग्मों को प्रदर्शित किया जाता है, विशेषरूप से तब जब किसी अणु की इलेक्ट्रानीय संरचना की विवेचना हो रही हो, किन्तु प्रायः उन्हें छोड़ दिया जाता है।

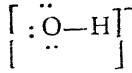
$$H—\overset{..}{\underset{..}{F}}: \quad \text{या} \quad H—F$$

अन्य हैलोजेन भी ऐसे ही यौगिक बनाते हैं।

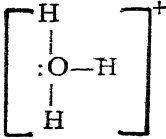
$$H—\overset{..}{\underset{..}{Cl}}: \qquad H—\overset{..}{\underset{..}{Br}}: \qquad H—\overset{..}{\underset{..}{I}}:$$

हाइड्रोजन क्लोराइड हाइड्रोजन ब्रोमाइड हाइड्रोजन आयोडाइड

ये पदार्थ प्रबल (सान्द्र) अम्ल हैं : जब इन्हें जल में विलयित किया जाता है तो अणु से प्रोटान विलग हो जाता है और जल अणु से संलग्न होकर हाइड्रोनियम आयन H_3O^+ बनाता है। हैलोजेन हैलोजेनाइड आयन

$:\overset{..}{\underset{..}{Cl}}:^-$, $:\overset{..}{\underset{..}{Br}}:^-$, या $:\overset{..}{\underset{..}{I}}:^-$ के रूप में रहा आता हैं। हाइड्रोजन फ्लुओराइड एक क्षीण अम्ल होता है।

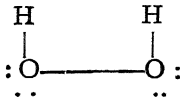
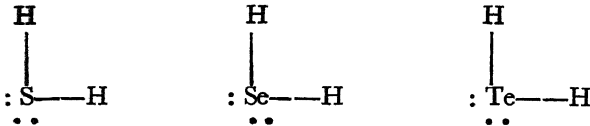
षष्ठम समूह के तत्व (आक्सिजन, गधक, सिलीनियम, टेल्यूरियम) दो सहसंयोजक बन्ध निर्मित करके उत्तम गैस संरचना प्राप्त कर सकते हैं। आक्सिजन के वाह्य कोश में छह इलेक्ट्रान होते हैं। इन्हें चार आर्बिटलों में वितरित किया जा सकता है, दो आर्बिटलों में दो असहचरित युग्मों के रूप में तथा अन्य दो आर्बिटलों में से प्रत्येक में एक-एक इलेक्ट्रान रखकर। ये दो विषम संख्यक इलेक्ट्रान दो हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ सह-संयोजक-बन्ध निर्मित करने के काम आ सकते हैं जिससे जल का एक अणु प्राप्त हो सकता है जिसकी इलेक्ट्रानीय संरचना निम्न प्रकार है :—

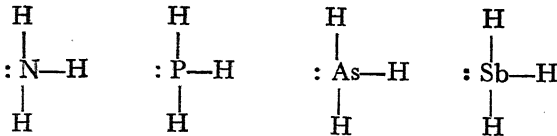
$$\begin{matrix} H \\ .. \\ :O:H \\ .. \end{matrix} \quad \text{या} \quad \begin{matrix} H \\ | \\ :O—H \\ .. \end{matrix}$$

यदि जल अणु में से एक प्रोटान विलग कर दिया जाय तो हाइड्रोक्साइड आयन, OH^- बनाता है

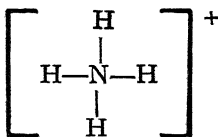
$$\left[:\ddot{\underset{..}{O}}-H\right]^-$$

यदि जल अणु में एक प्रोटान सम्मिलित कर दिया जाय तो हाइड्रोनियम आयन, OH_3^+ बनता है (अपने एक असहचरित इलेक्ट्रान युग्म से प्रोटान को संलग्न करके)

```
┌ H      ┐+
  |
 :O—H
  |
└ H      ┘
```

हाइड्रोनियम आयन के तीनों हाइड्रोजन परमाणु आक्सिजन से एक प्रकार के बन्ध, सह संयोजक बन्ध, द्वारा जुड़े होते हैं।

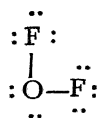
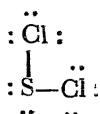
हाइड्रोजन परऑक्साइड, H_2O_2 में प्रत्येक आक्सिजन परमाणु दूसरे आक्सिजन परमाणु के साथ एक सहसंयोजक बन्ध तथा हाइड्रोजन परमाणु के साथ भी एक सहसंयोजक बन्ध बनाकर निऑन विन्यास प्राप्त करता है।

```
  H        H
  |        |
 :O————————O:
  ..       ..
```

हाइड्रोजन सल्फाइड, हाइड्रोजन सेलीनाइड तथा हाइड्रोजन टेल्यूराइड की भी इलेक्ट्रानीय संरचनायें जल के समान होती हैं :—

नाइट्रोजन तथा पंचम समूह के अन्य तत्व, जिनमें पाँच वाह्य इलेक्ट्रान होते हैं, तीन सहसंयोजक बन्ध निर्मित करके उत्तम गैस विन्यास प्राप्त कर सकते हैं। ऐमोनिया, फास्फीन, आर्सीन तथा स्टिबीन की संरचनायें निम्न प्रकार हैं :

```
  H        H         H          H
  |        |         |          |
 :N—H     :P—H      :As—H      :Sb—H
  |        |         |          |
  H        H         H          H
```

एक प्रोटान सलग्न करके ऐमोनिया अणु ऐमोनियम आयन निर्मित कर सकता है जिसमें चारों हाइड्रोजन परमाणु सहसंयोजक बन्ध द्वारा नाइट्रोजन परमाणु से जुड़े होते हैं :

```
┌     H     ┐+
      |
   H—N—H
      |
└     H     ┘
```

ऐमोनियम आयन में चार के चारों L आर्बिटल सहसंयोजक बन्ध बनाने के काम आते हैं। ऐमोनिया से ऐमोनियम आयन का निर्माण जल से हाइड्रोनियम आयन की ही भाँति होता है।

कतिपय अन्य यौगिकों की इलेक्ट्रानीय संरचनायें

अधात्विक तत्वों के परमाणुओं के अष्टकों को पूर्ण करने के महत्व को ध्यान में रखते हुए अन्य **अणुओं** की इलेक्ट्रानीय संरचनायें जिनमें सहसंयोजक बन्ध होते हैं, लिखी जा सकती हैं। अधात्विक तत्वों के संयोग से कुछ यौगिकों की संरचनायें नीचे दी जा रही हैं :

```
  ..
 :F:
  |   ..
 :O—F:
  ..  ..
```

आक्सिजन डाइफ्लुआराइड

```
  ..
 :Cl:
  |   ..
 :S—Cl:
  ..  ..
```

सल्फर डाइ क्लोराइड

```
        ..
        Cl :
       /  ..
      /    ..
 :N——Cl :
      \    ..
       \  ..
        Cl
       :  :
```

नाइट्रोजन ट्राइक्लोराइड

```
 H
  \      ..
 H—C—Cl :
  /      ..
 H
```

मेथिलक्लोराइड

```
        ..
        Cl
       / ..
      /  ..
H—C——Cl:
      \  ..
       \ ..
        Cl
        ..
```

क्लोरोफार्म

```
      ..
    : Ol :
  ..  |  ..
: Cl—C—Cl :
  ..  |  ..
    : Cl :
      ..
```

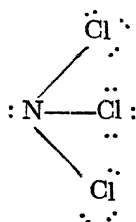
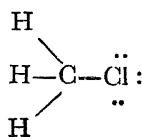
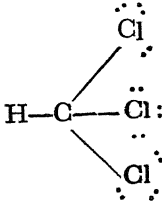
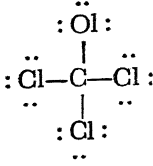
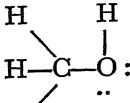
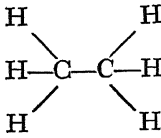
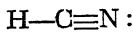
कार्बन टेट्राक्लोराइड

```
H     H
 \    |
H—C—O:
 /    ..
H
```

मेथिल ऐलकोहल

```
H       H
 \     /
H—C—C—H
 /     \
H       H
```

एथेन

$H—C \equiv N:$

हाइड्रोजन सायनाइड

अभ्यास

11.1 सिलिकन तथा हाइड्रोजन मिलकर सिलेन, SiH_4 नामक यौगिक बनाते हैं।

(क) इसकी इलेक्ट्रानीय संरचना क्या है ?

(ख) चारों सहसंयोजक बन्ध बनाने में सिलिकन के कौन से आर्बिटल काम आते हैं ?

11.2 सिलिकन टेट्राक्लोराइड, $SiCl_4$ तथा फास्फोरस ट्राइ-क्लोराइड, PCl_3 की इलेक्ट्रानीय संरचनायें, प्रत्येक परमाणु के वाह्यतम कोश में समस्त इलेक्ट्रान-युग्मों का प्रदर्शित करते हुये, लिखिये।

11.3 ऐसीटिलीन अणु में दो कार्बन परमाणु तथा दो हाइड्रोजन परमाणु होते हैं। इसकी इलेक्ट्रानीय संरचना क्या होगी ?

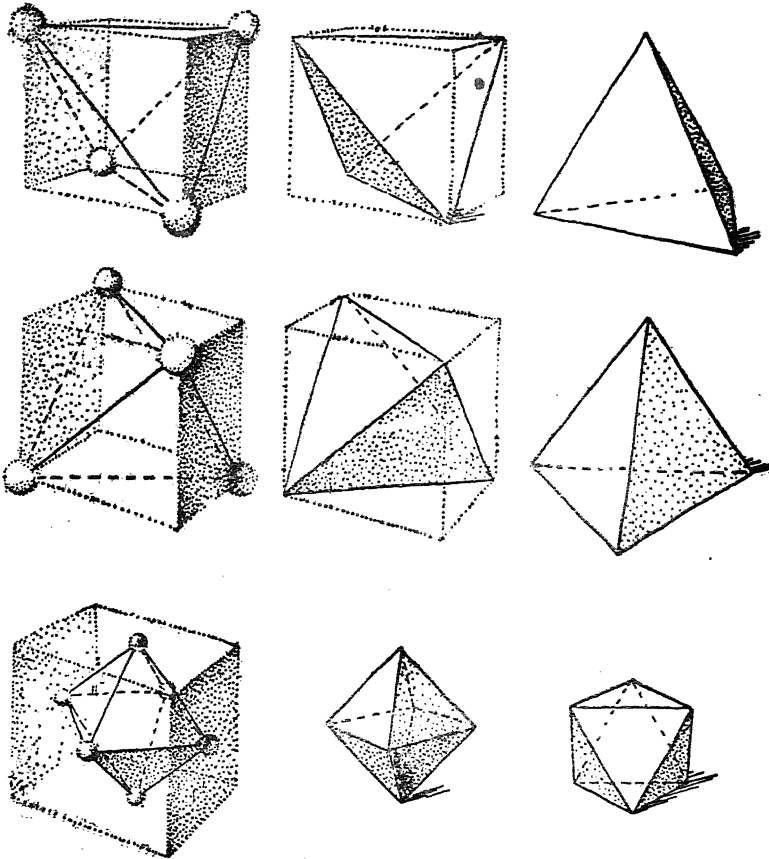
11.4 एथिल क्लोराइड की इलेक्ट्रानीय संरचना लिखिये। प्रत्येक परमाणु किस उत्तम गैस संरचना को धारण करता है ?

11.5 अनुभाग 11.3 के द्वितीय परिच्छेद में C_2H_6O संघटन के दो यौगिकों का उल्लेख हुआ है। क्या आप यह सिद्ध कर सकते हैं कि कार्बन को चतुःसंयोजक, आक्सि-

जन को द्विसंयोजक तथा हाइड्रोजन को एक-संयोजक रखकर इन परमाणुओं को परस्पर जोड़ने की दो ही विधियाँ हैं ?

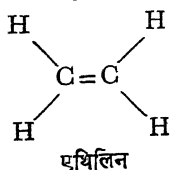
11-4 त्रिविम में संयोजकता बन्धों की दिशा

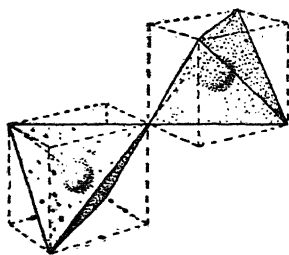
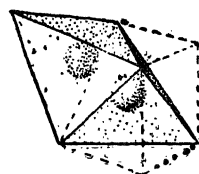
अनुभाग 7.6 में उल्लेख किया जा चुका है कि मेथेन अणु, CH_4 चतुष्फलकीय अणु है। कार्बन परमाणु द्वारा निर्मित चारों बन्ध चतुष्फलक के चारों कोनों की ओर त्रिविम में निर्दिष्ट होते हैं जिससे चारों हाइड्रोजन परमाणु कार्बन परमाणु के चारों ओर चतुष्फलकीय रूप में व्यवस्थित रहते हैं। चित्र 11.3 में घन से चतुष्फलक का सम्बन्ध प्रदर्शित किया गया है। मेथेन में प्रत्येक कार्बन परमाणु के चारों ओर चार हाइड्रोजन परमाणुओं की चतुष्फलकीय व्यवस्था अष्टक के एक महत्वपूर्ण गुणधर्म को व्यक्त करती है :—

किसी अष्टक के चार इलेक्ट्रान-युग्म, चाहे सहचरित हों या असहचरित, त्रिविम में एक नियमित चतुष्फलक के कोनों पर व्यवस्थित होना चाहते हैं।

चित्र 11.3 एक घन के साथ चतुष्फलक और अष्टफलक के सम्बन्ध को प्रदर्शित करने वाला रेखाचित्र। अणुक संरचना में ये बहुफलक अत्यन्त महत्वपूर्ण होते हैं।

किसी चतुष्फलकीय परमाणु द्वारा निर्मित दो एकाकी बन्धों के मध्य का कोण $109^\circ 28'$ होता है। मेथेन में बन्ध-कोण यही है और ऐमोनियम आयन NH_4^+ में भी। जब कोई परमाणु केवल तीन या दो सहसंयोजक बन्ध निर्मित करता है और इसका अष्टक एक या दो असहचरित इलेक्ट्रान-युग्मों द्वारा पूर्ण होता है तब बन्ध-कोण चतुष्फलकीय कोण से कुछ कम हो जाता है। ऐमोनिया, NH_3 में H—N—H बन्ध कोण 107° है और जल में **H—O—H** बन्ध कोण 105°। इन बन्ध कोणों के मानों को पदार्थों के स्पेक्ट्रमों के प्रयोगात्मक अध्ययन द्वारा निश्चित किया गया है।

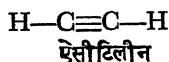
कभी-कभी एक परमाणु के दो संयोजकता बन्ध मिलकर दूसरे परमाणु के साथ द्विगुण बन्ध का निर्माण करते हैं। एथलीन अणुओं, C_2H_4, में दो कार्बन परमाणुओं के मध्य एक द्विगुण बन्ध होता है:

```
H       H
 \     /
  C = C
 /     \
H       H
```

एथिलिन

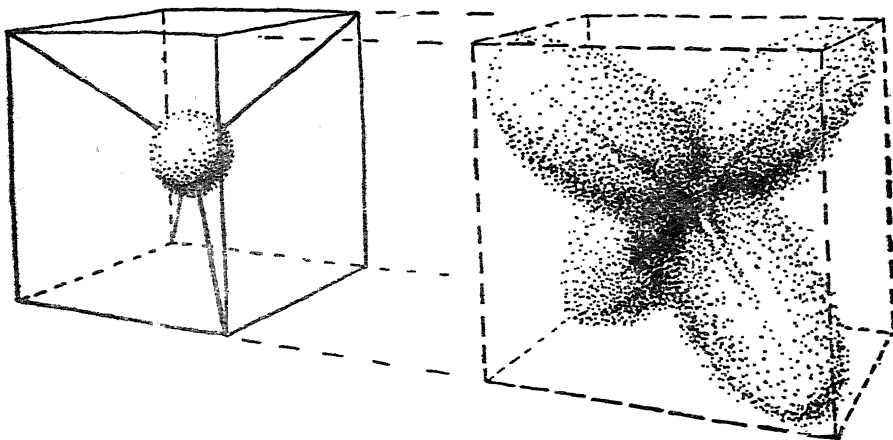
दो परमाणुओं के मध्य के ऐसे द्विगुण बन्ध को दो चतुष्फलकों द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है जिनमें दो सिरे सहचरित होते हैं अर्थात् एक कोर (भुजा) सहचरित होती है जैसा कि चित्र 11.4 में दिखाया गया है। यह रोचक बात है कि एथिलीन में जिन चार एकाकी बन्धों को भी दो कार्बन परमाणु निर्मित कर सकते हैं, वे एक ही तल में स्थित होते हैं।

एकाकी बन्ध **द्विगुण बन्ध** **त्रिगुण बन्ध**

चित्र 11.4 **एकाकी, द्विगुण** तथा त्रिगुण बन्ध निर्मित करने वाले कार्बन **परमाणु**।

ऐसीटिलीन में दो कार्बन परमाणुओं के मध्य एक त्रिगुण बन्ध होता है

H—C≡C—H
ऐसीटिलीन

दो कार्बन परमाणुओं के मध्य **के त्रिगुण** बन्धों को दो चतुष्फलकों द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है जिनका एक फलक सहचरित हो (चित्र 11.4)। यही कारण है कि ऐसीटिलीन अणु रैखिक है।

प्रसंकर बन्ध कक्षक

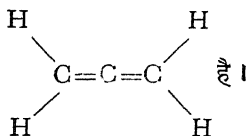
मेथेन, CH_4, की इलेक्ट्रानीय संरचना की विवेचना करते हुये अनु- भाग 11.2 में यह कहा जा चुका है कि कार्बन परमाणु अपने L कोश के चारों आर्बिटलों का उपयोग करके चार सहसंयोजक बन्ध निर्मित करता है। अध्याय 5 में इन आर्बिटलों को 2s आर्बिटल तथा 3p आर्बिटल के रूप में दिया जा चुका है। अतः हम यह प्रश्न कर सकते हैं कि चारों हाइड्रोजन परमाणुओं तक सभी बन्ध एक समान होते हैं या नहीं? क्या 2s इलेक्ट्रान एक प्रकार के बन्ध नहीं बना सकते और 2p इलेक्ट्रान बिल्कुल दूसरे प्रकार के बन्ध?

चित्र 11.5 कार्बन परमाणु में *K*–कोश (बाईं ओर) 1s आर्बिटल तथा *L* कोश में चार चतुष्फलकीय आर्बिटलों (दाईं ओर) को प्रदर्शित करने वाले चित्र।

इस प्रश्न का उत्तर देने के लिये रसायनज्ञों ने अनेक प्रयोग किये हैं और इस निष्कर्ष पर पहुँचे हैं कि कार्बन परमाणु के चारों बन्ध बिल्कुल एक समान होते हैं। सन् 1931 में कार्बन परमाणु का चतुष्फलकीय सिद्धान्त विकसित किया गया। इस सिद्धान्त के अनुसार, जिसे **प्रसंकर बन्ध आर्बिटलों** का सिद्धान्त कहते हैं, कार्बन परमाणु के 2s आर्बिटल तथा 2p आर्बिटल प्रसंकरित होकर (संयुक्त होकर) **चार चतुष्फलकीय बन्ध आर्बिटल** निर्मित करते हैं। ये एक दूसरे के समतुल्य होते हैं और एक नियमित चतुष्फलक के कोनों की ओर निर्दिष्ट होते हैं, जैसा कि चित्र 11.5 में प्रदर्शित किया गया है।

अभ्यास

11.6 द्विक्लोरो एथिलीन, $C_2H_2Cl_2$ के दो समअवयवी वर्तमान हैं। क्या आप इनके लिये संरचनात्मक सूत्र निर्धारित कर सकते हैं? (इनके नाम हैं–1:1–द्विक्लोरो एथिलीन, सिस–1-2 द्विक्लोरोएथिलीन तथा ट्रांस– 1,2 द्विक्लोरोएथिलीन। 'सिस'–उपसर्ग का अर्थ है 'एक ही ओर' तथा 'ट्रांस' का अर्थ है 'विलोम दिशा में')

11.7 ऐलीन, C_3H_4 नामक यौगिक की संयोजकता-बन्ध संरचना

है।

(क) इस अणु की इलेक्ट्रानीय संरचना लिखिये।

(ख) प्रत्येक कार्बन परमाणु को चतुष्फलक के रूप में प्रदर्शित करते हुये अणु का रेखाचित्र बनाइये।

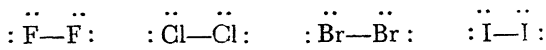
(ग) चारों हाइड्रोजन एक ही तल में हैं अथवा नहीं ?

11.8 यदि आपने त्रिकोणमिति पढ़ी है तो आप इसकी पुष्टि कर सकते हैं कि दो चतुष्फलकीय बन्धों के बीच का कोण $109^\circ 28'$ है। चित्र 11.3 को देखिये और यह लिख लीजिये कि केन्द्रीय परमाणु (जो घन के मध्य में होता है, किन्तु दिखाया नहीं गया) से कोने के परमाणु तक की दूरी घन के विकर्ण की आधी ही है अतः $\sqrt{3}\ a/2$ है जिसमें a घन की भुजा की लम्बाई है और दो कोनों पर के परमाणुओं के बीच की दूरी घन के फलकविकर्ण के बराबर है जो $\sqrt{2}a$ है।

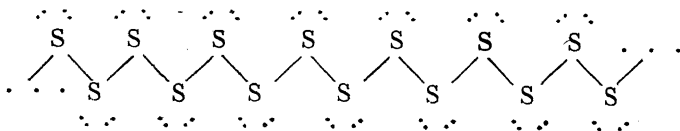
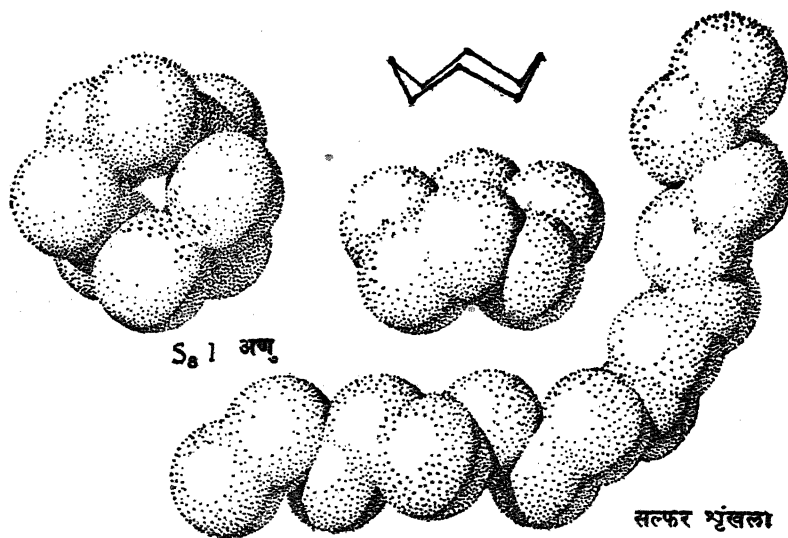
11-5 अधात्विक तत्वों के अणु तथा क्रिस्टल

हैलोजेन के अणु :

कोई हैलोजेन परमाणु, जैसे कि फ्लुओरीन, अन्य हैलोजेन परमाणु के साथ एक एकाकी सहसंयोजक बन्ध बनाकर उत्तम गैस संरचना धारण कर सकता है :

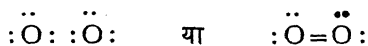
: F—F : : Cl—Cl : : Br—Br : : I—I :

यह एकाकी सहसंयोजक बन्ध अणुओं को परस्पर संयुक्त करके द्विपरमाणुक अणु बनाता है जो तात्विक हैलोजेनों में समस्त समुच्चय की दशाओं में–क्रिस्टल, द्रव तथा गैस में–वर्तमान रहते हैं।

षष्टम समूह के तत्व

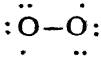
षष्टम समूह के तत्व यथा, गन्धक, के परमाणु में अष्टक पूरा होने में दो इलेक्ट्रानों की कमी रह जाती है। यह अन्य दो परमाणुओं के साथ एकाकी सहसंयोजक बन्ध बनाकर अपने अष्टक की पूर्ति कर सकता है। ये बन्ध परमाणुओं को या तो वलय के रूप में ग्रहण किये रह सकते हैं जैसे कि S_8 वलय अथवा दो छोरों के परमाणु युक्त एक लम्बी शृंखला के रूप में जिसकी संरचना अपसामान्य होती है।

तात्विक पदार्थ, गन्धक, इन दोनों ही रूपों में पाया जाता है। साधारण गंधक (समचतुर्भुजी गन्धक) के अणुओं में आठ परमाणु होते हैं। S_8 अणु का विन्यास चित्र 11.6 की भाँति होता है। यह विश्रृंखलित अष्टभुजीय वलय है। जब गंधक को पिघलाया जाता है तो यह तिनके के रंग जैसे द्रव में परिवर्तित हो जाता है और इसमें भी विश्रृंखलीय वलय, S_8 होता है। किन्तु जब पिघले गन्धक को इसके गलनांक से काफी ऊपर ताप तक गरम किया जाता है तो यह गहरा लाल रंग धारण कर लेता है और अत्यन्त श्यान हो जाता है, जिससे कि परखनली को उलटने पर भी यह बाहर नहीं निकलता। गुणधर्मों में इस परिवर्तन का कारण अत्यन्त दीर्घ अणुओं का निर्माण है जिनमें सैकड़ों परमाणु एक लम्बी श्रृंखला में लगे होते हैं—S_8 वलय टूट जाते हैं और फिर परस्पर संयुक्त होकर "उच्च बहुलक" बनाते हैं।*

चित्र 11.6 S_8 वलय तथा गन्धक परमाणुओं की लम्बी श्रृंखला।

सिलीनियम, जो आवर्त सारणी में गंधक के ठीक नीचे है, लाल क्रिस्टलों के रूप में क्रिस्टलित होता है जिनमें Se_8 अणु रहते हैं। यह अर्धधात्विक भूरे क्रिस्टलों के रूप में भी क्रिस्टलित होता है जिनमें लम्बी बिखरी श्रृंखलायें होती हैं जो क्रिस्टल के एक छोर से दूसरे छोर तक विस्तीर्ण होती हैं। **टेल्यूरियम** के क्रिस्टलों में भी लम्बी श्रृंखलायें होती हैं।

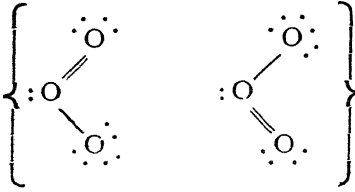
साधारण आक्सिजन में द्विपरमाणुक अणु होते हैं जिनकी इलेक्ट्रानीय संरचना असामान्य होती है। हम यह आशा कर सकते हैं कि इन अणुओं, O_2, में एक द्विगुण बन्ध होगा—

$$:\ddot{O}::\ddot{O}: \quad \text{या} \quad :\ddot{O}=\ddot{O}:$$

*बहुलक एक अणु है जो दो या अधिक समान छोटे अणुओं के संयोजन से बनता है। एक उच्च बहुलक ऐसे कई छोटे अणुओं के संयोजन से बनता है।

किन्तु आशा के विपरीत केवल एक सहचरित युग्म बनता है और दो इलेक्ट्रान असहचरित ही रह जाते हैं :—

$$:\ddot{O}-\dot{O}:$$

ये दो असहचरित इलेक्ट्रानं आक्सिजन के सम-चुम्बकत्व के लिये उत्तरदायी होते हैं।*

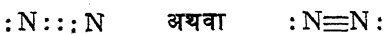
आक्सिजन के त्रिपरमाणुक रूप, ओज़ोन, की इलेक्ट्रानीय संरचना इस प्रकार है :

$$\left\{ :O\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup \dot{\ddot{O}}\cdot \\ \diagdown \dot{O}\colon\end{matrix} \qquad :O\begin{matrix}\diagup \dot{\ddot{O}}\colon \\ \diagdown\!\!\diagdown \dot{O}\cdot\end{matrix} \right\}$$

यहाँ पर अणु के छोर वाले परमाणुओं में से एक परमाणु फ्लुओरीन परमाणु के सदृश है क्योंकि यह केवल एक इलेक्ट्रान युग्म से सहचरित होकर अपना अष्टक पूरा करता है। यह ऋणात्मक आयन, $:\ddot{\underset{..}{O}}\cdot^{-}$ के रूप में माना जा सकता है, जो एक सहसंयोजक बन्ध बनाता है। ओज़ोन अणु का केन्द्रीय आक्सिजन परमाणु नाइट्रोजन परमाणु के सदृश होता है (देखिये अगला अनुभाग) और धनात्मक आयन, $:\dot{\underset{\cdot}{O}}:^{+}$ के रूप में माना जा सकता है जो तीन सह संयोजक बन्ध निर्मित करता है (एक द्विगुण बन्ध तथा एक एकाकी बन्ध)।

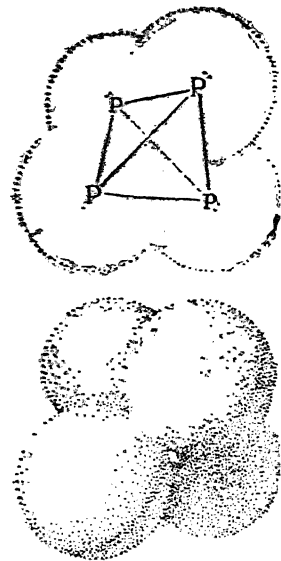
ऊपर ओज़ोन की दो संरचनायें कोष्ठकों में दिखाई गई हैं। इससे यह सूचित होता है कि छोर वाले दोनों आक्सिजन परमाणु भिन्न न होकर समतुल्य हैं। इस अणु की संरचना दोनों संरचनाओं के अध्यारोप द्वारा प्रदर्शित की जाती हैं अर्थात् प्रत्येक बन्ध एक एकाकी सह संयोजक बन्ध तथा एक द्विगुण सहसंयोजक बन्ध का **प्रसंकर** है।

नाइट्रोजन तथा उसके सगोत्री

नाइट्रोजन परमाणु में पूर्ण अष्टक से तीन इलेक्ट्रान कम होते हैं। नाइट्रोजन परमाणु इस अष्टक की पूर्ति तीन सहसंयोजक बन्ध निर्मित करके करता है। नाइट्रोजन परमाणु नाइट्रोजन अणु, N_2, में त्रिगुण बन्ध बनाकर तात्विक नाइट्रोजन को जन्म देता है। तीन इलेक्ट्रान युग्म दो नाइट्रोजन परमाणुओं द्वारा सहचरित होते हैं :

$$:N:::N \qquad \text{अथवा} \qquad :N\equiv N:$$

यह बन्ध अत्यन्त प्रबल होता है जिसके कारण नाइट्रोजन अणु अत्यन्त स्थायी अणु है।

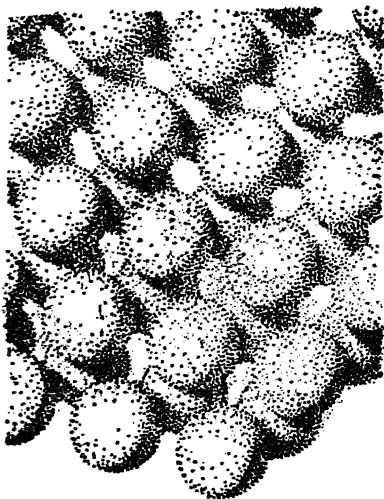
*आक्सिजन के स्पेक्ट्रम के अध्ययन से यह ज्ञात हुआ है कि आक्सिजन परमाणुओं के मध्य का आकर्षण बल एक एकाकी सहसंयोजक बन्ध के प्रत्याशित बल से बहुत अधिक होता है। इससे यह प्रदर्शित होता है कि विशिष्ट प्रकार के बन्ध बनाने में वास्तव में वे असहचरित इलेक्ट्रान भाग ले रहे हैं। आक्सिजन अणु में एक एकाकी सहसंयोजक बन्ध तथा दो त्रि-इलेक्ट्रान बन्ध माने जा सकते हैं और इसकी संरचना को इस प्रकार लिखा जा सकता है $:O\overset{\cdot\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot\cdot}{-}}O:$

फास्फोरस गैस में अत्यधिक ताप पर P_2 अणु होते हैं जिनकी सचरनाय : P≡P : के समान होती हैं। किन्तु निम्न ताप पर फास्फोरस के अणु में चार परमाणु, P_4 होते हैं। ऐसे एक अणु की संरचना चित्र 11.7 की भाँति होती है। चारों फास्फोरस परमाण

चित्र 11.7 P_4 अणु।

एक नियमित चतुष्फलक के कोनों पर व्यवस्थित होते हैं। प्रत्येक फास्फोरस परमाणु अन्य तीन फास्फोरस परमाणुओं के साथ सहसंयोजक बन्ध बनाता है। यह P_4 अणु फास्फोरस बाष्प, कार्बन डाइ सल्फाइड तथा अन्य अध्रुवीय विलायकों में फास्फोरस के विलयन एवं ठोस श्वेत फास्फोरस में पाया जाता है। तात्विक फास्फोरस के अन्य रूपों में (लाल फास्फोरस, श्याम फास्फोरस) कई परमाणु परस्पर बद्ध होकर वृहत् समुच्चय बनाते हैं।

आर्सनिक तथा **ऐंटीमनी** भी बाष्प प्रावस्था में चतुष्फलकीय अणु, As_4 तथा Sb_4 बनाते हैं। उच्च ताप पर ये अणु द्विपरमाणुक अणुओं, As_2 तथा Sb_2 में विघटित हो जाते हैं। किन्तु इन प्राथमिक पदार्थों तथा बिस्मथ के क्रिस्टलों में उच्च बहुलक होते हैं—परमाणओं के स्तर जिनमें प्रत्येक परमाणु अपने तीन पड़ोसियों से एकाकी सहसंयोजक बन्धों द्वारा जुड़ा रहता **है,** जैसा कि चित्र 11.8 में दिखाया गया है।

कार्बन तथा उसके सगोत्री

कार्बन में अष्टक पूर्ण होने में चार इलेक्ट्रान रह जाते हैं अतः कार्बन चार सहसंयोजक बन्ध निर्मित करता है। हीरे तथा ग्रेफाइट की संरचनायें अनुभाग 7.2 में विवेचित हो चुकी हैं। **सिलिकान, जर्मेनियम** तथा **भूरा वंग** (टिन) ये हीरे की सी संरचना में क्रिस्टलित होते हैं। साधारण वंग (श्वेत वंग) तथा सीस में धात्विक संरचनायें होती हैं (देखिये अध्याय 24)।

चित्र 11.9 आर्सेनिक क्रिस्टल में से परमाणुओं का एक स्तर। प्रत्येक परमाणु एकाकी बन्धों द्वारा तीन अन्य परमाणुओं के साथ जुड़ा हुआ है।

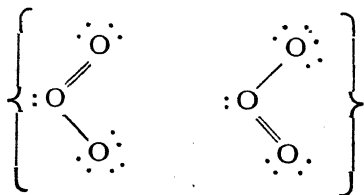
अभ्यास

11.9 P_2, As_4, S_8 तथा Sx (x, काफी बड़ी संख्या है) की इलेक्ट्रानीय संरचनायें प्रत्येक परमाणु के वाह्यतम कोश में समस्त इलेक्ट्रान-युग्मों को प्रदर्शित करते हुए लिखिए। प्रत्येक दशा में कौन सी उत्तम गैस संरचना कल्पित की जाती है?

11.10 हीरे की इलेक्ट्रानीय संरचना का वर्णन कीजिये।

11.11 क्या आप चतुष्फलकीय परमाणु सिद्धान्त के द्वारा यह बता सकते हैं कि तात्विक कार्बन गैस C_2, के रूप में क्यों नहीं होता जिसका संरचना सूत्र $C \equiv C$ है?

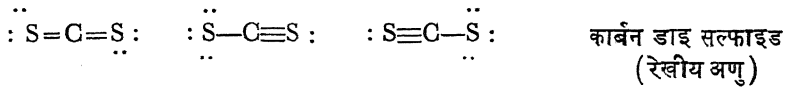
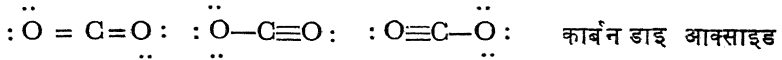
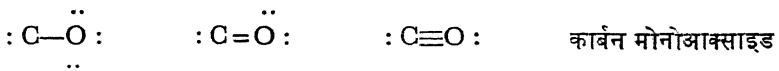
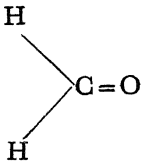
11–6 संस्पंदन

पिछले अनुभाग में ओज़ोन की संरचना निम्न प्रकार की बताई जा चुकी है:

ऐसा इसलिये कहा गया है क्योंकि प्रयोग द्वारा ज्ञात हो चुका है कि ओज़ोन के दोनों आक्सिजन–आक्सिजन बन्ध भिन्न न होकर एक समान हैं। बन्धों की समतुल्यता की व्याख्या

प्रसंकर-संरचना की कल्पना से की जा सकती है। ओज़ोन का प्रत्येक बन्ध एक एकाकी बन्ध एवं एक द्विगुण बन्ध का प्रसंकर है और इसके गुणधर्म दोनों प्रकार के बन्धों के अन्तर्वर्ती हैं।

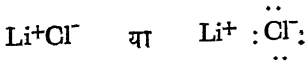
इसे कहने का सामान्य ढंग यह है कि ओज़ोन में एक द्विगुण बन्ध इन दो स्थितियों में संस्पंदन करता है। दो या अधिक इलेक्ट्रानीय संरचनाओं के मध्य अणु का संस्पंदन एक महत्वपूर्ण विचार है। प्रायः किसी अणु को संयोजकता-बन्ध प्रकार की इलेक्ट्रानीय संरचना प्रदान करना कठिन हो जाता है जो इसके गुणधर्मों का प्रतिनिधित्व संतोषजनक ढंग से कर सके और कभी कभी दो या अधिक इलेक्ट्रानीय संरचनायें समान रूप से उत्तम जान पड़ती हैं। ऐसी दशाओं में यह कहना तर्कसंगत होगा कि वास्तविक अणु संतोषजनक संरचनाओं के मध्य संस्पंदन करता है और विभिन्न संस्पंदित संरचनाओं को कोष्ठकों में लिखकर अणु को प्रदर्शित किया जाता है। ये विभिन्न संरचनायें विभिन्न प्रकार के अणुओं को नहीं बतलातीं। इनमें केवल एक प्रकार का अणु वर्तमान रहता है जिसकी इलेक्ट्रानीय संरचना दो या अधिक संयोजकता बन्ध संरचनाओं की प्रसंकर-संरचना है।

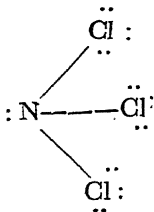
निम्न संस्पंदित संरचनायें महत्वपूर्ण अणुओं को व्यक्त करती हैं :

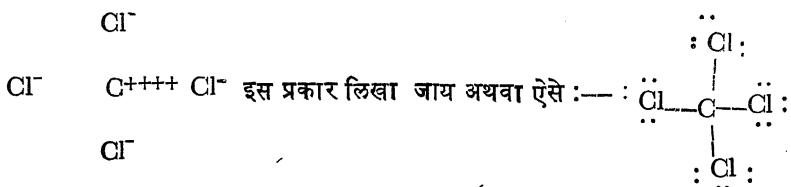
$:C{-}\ddot{\underset{..}{O}}:$	$:C{=}\ddot{O}:$	$:C{\equiv}O:$	कार्बन मोनोआक्साइड
$:\ddot{O}{=}C{=}\underset{..}{O}:$	$:\ddot{\underset{..}{O}}{-}C{\equiv}O:$	$:O{\equiv}C{-}\ddot{\underset{..}{O}}:$	कार्बन डाइ आक्साइड
$:\ddot{S}{=}C{=}\underset{..}{S}:$	$:\ddot{\underset{..}{S}}{-}C{\equiv}S:$	$:S{\equiv}C{-}\ddot{\underset{..}{S}}:$	कार्बन डाइ सल्फाइड (रेखीय अणु)
$:\ddot{N}{=}N{=}\underset{..}{O}:$	$:N{\equiv}N{-}\ddot{\underset{..}{O}}:$		नाइट्रस आक्साइड (रेखीय अणु)

उपर्युक्त अणुओं की संस्पंदित संरचनायें विद्यमान होने के प्रयोगात्मक प्रमाण प्राप्त हैं। सम्भवतः सबसे सरल प्रमाण परमाणुओं के मध्य की दूरी से प्राप्त होता है। यह देखा गया है कि साधारणतः द्विगुण बन्ध द्वारा संयुक्त दो परमाणुओं के बीच की दूरी एकाकी बन्ध द्वारा संयुक्त इन्हीं परमाणुओं की दूरी से लगभग 0.21 Å कम होती है और त्रिगुण बन्ध के लिये यही दूरी द्विगुण बन्ध की दूरी से लगभग 0.13 Å कम होती है। उदाहरणार्थ, दो कार्बन परमाणुओं के मध्य एकाकी बन्ध की दूरी (जैसे हीरा या एथेन, $H_3C{-}CH_3$ में) 1.54 Å है, द्विगुण बन्ध की दूरी 1.33 Å तथा त्रिगुण बन्ध की दूरी 1.20 Å है। यौगिकों में प्राप्त एक द्विगुण बन्ध द्वारा संयुक्त कार्बन परमाणु तथा आक्सिजन परमाणु के मध्य की दूरी 1.22 Å है, जैसे कि फार्मेल्डीहाइड में

किन्तु कार्बन डाइ आक्साइड में, जिसकी संरचना अनेक वर्षों तक O=C=O मान्य रही, एक कार्बन परमाणु तथा एक आक्सिजन परमाणु के मध्य की दूरी 1.16 Å ज्ञात हुई है। इस दूरी में 0.06 Å की कमी, O≡C—O तथा O—C≡O इन दो संरचनाओं में त्रिगुण बन्ध प्रविष्ट हो जाने के कारण हो गई है (अन्तराणुक दूरी पर त्रिगुण बन्ध का प्रभाव एकाकी बन्ध के प्रभाव से अधिक होता है)।

11–7 सहसंयोजक बन्धों का आंशिक आयनिक गुण

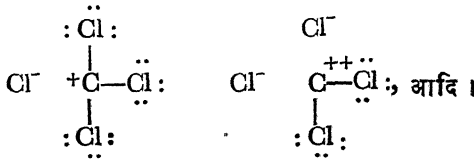
कभी कभी यह निर्णय करने की आवश्यकता आ पड़ती है कि किसी अणु में आयनिक बन्ध है या सहसंयोजक बन्ध। एक प्रबल धातु तथा एक प्रबल अधातु के लवण के सम्बन्ध में ऐसा कोई प्रश्न कदापि नहीं उठता, उसके लिए आयनिक संरचना तो लिखनी ही पड़ती है। यथा लिथियम क्लोराइड के लिए हम

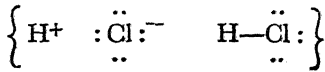
$$Li^+Cl^- \quad \text{या} \quad Li^+ \; :\ddot{\underset{..}{Cl}}^-:$$

लिखते हैं। इसी प्रकार, नाइट्रोजन क्लोराइड, NCl_3 के सम्बन्ध में जो, दो अधातुओं से बना एक तैलीय आणविक पदार्थ है, कोई सन्देह नहीं है। इसके अणु सहसंयोजक संरचना वाले होते हैं :

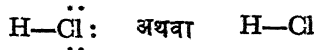
```
        ..
        Cl :
       / ..
      /      ..
: N———————Cl:
      \      ..
       \  ..
        Cl :
        ..
```

लिथियम क्लोराइड LiCl से लेकर नाइट्रोजन क्लोराइड NCl_3 के बीच $BeCl_2$, BCl_3 तथा CCl_4 यौगिक मिलते हैं। आखिर आयनिक संरचना से सहसंयोजक संरचना में परिवर्तन कहाँ पर होता है ? CCl_4 को

```
        Cl⁻                                                    ..
                                                             : Cl :
Cl⁻     C⁺⁺⁺⁺ Cl⁻   इस प्रकार लिखा जाय अथवा ऐसे :—    ..       |       ..
                                                   : Cl——C——Cl :
        Cl⁻                                          ..     |      ..
                                                           : Cl :
                                                             ..
```

इस प्रश्न का उत्तर संस्पंदन सिद्धान्त से प्राप्त होता है। आयनिक बन्ध से सामान्य सहसंयोजक बन्ध में संक्रमण एकाएक न होकर मन्द गति से होता है। कार्बन टेट्राक्लोराइड अणु

की संरचना उपर्युक्त संरचनाओं तथा तत्सम्बन्धी संरचनाओं के संस्पंदन-प्रसंकर द्वारा यथेष्ट रीति से प्रदर्शित होती है।

$$Cl^- \quad {}^{+}C(:\ddot{Cl}:)(:\ddot{Cl}:)-\ddot{Cl}: \qquad Cl^- \quad \overset{++}{C}(Cl^-)(:\ddot{Cl}:)-\ddot{Cl}:$$, आदि।

प्रायः सह संयोजक संरचना ही प्रदर्शित की जाती है और रसायनज्ञ यह जानता रहता है कि सहसंयोजक बन्धों में कुछ मात्रा में आयनिक गुण भी होता है। ऐसे बन्ध आंशिक आयनिक स्वभाव वाले सहसंयोजक बन्ध कहलाते हैं। उदाहरणार्थ, हाइड्रोजन क्लोराइड को निम्न संस्पंदित संरचना प्रदान की जा सकती है:

$$\left\{ H^+ \quad :\ddot{Cl}:^- \qquad H-\ddot{Cl}: \right\}$$

इसे सामान्यतया सरल संरचना सूत्र द्वारा प्रदर्शित किया जाता है :—

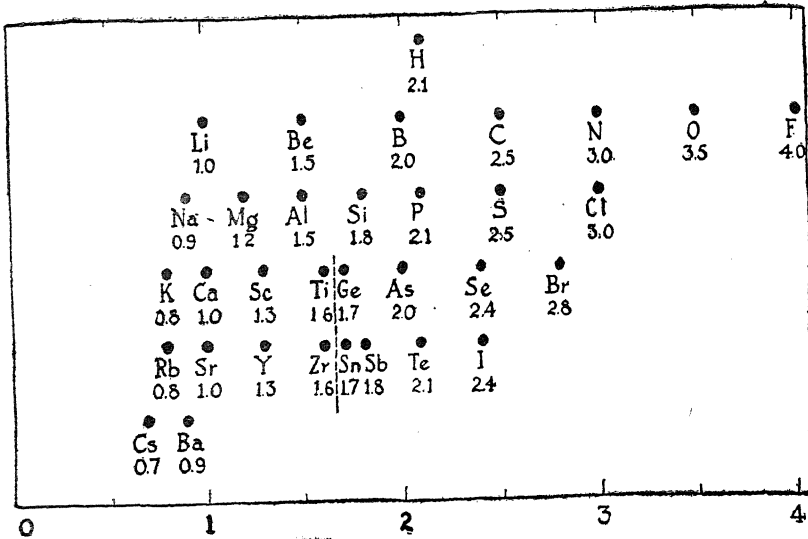
$$H-\ddot{Cl}: \quad \text{अथवा} \quad H-Cl$$

एसी दशा में यह ध्यान रखा जाता है कि हाइड्रोजन क्लोराइड बन्ध में एक निश्चित मात्रा (लगभग 20%) में आयनिक गुण भी वर्तमान रहता है जिससे अणु के हाइड्रोजन वाले सिरे पर अल्प धनात्मक आवेश तथा क्लोरीन वाले सिरे पर अल्प ऋणात्मक आवेश पाया जाता है।

व्यावहारिक रीति से अत्यन्त विद्युत् धनीय धातुओं तथा अधातुओं के मध्य के बन्धों को आयनिक बन्धों के रूप में तथा अधातुओं और अधातुओं या उपधातुओं के मध्य के बन्धों को सहसंयोजक बन्ध के रूप में अंकित करने की प्रथा है, जिससे कुछ मात्रा में आंशिक आयनिक गुण निहित समझा जाता है।

11-8 तत्वों की विद्युत् ऋणात्मकता का मापक्रम

तत्वों को ऐसी संख्यायें प्रदान करना सम्भव हो सका है, जिनसे सहसंयोजक बन्ध में इलेक्ट्रानों के प्रति उनकी आकर्षण शक्ति प्रदर्शित हो सके। इससे बन्ध के आंशिक आयनिक गुण की मात्रा का परिमापन हो सकता है। किसी सहसंयोजक बन्ध में इलेक्ट्रानों के प्रति यह आकर्षण शक्ति तत्व की **विद्युत् ऋणात्मकता** कहलाती है। चित्र 11.9 में संक्रमण तत्वों (जिनकी विद्युत् ऋणात्मकता 1.6 के सन्निकट है) तथा दुर्लभ मृदाधातुओं (जिनके मान 1.3 के सन्निकट हैं) के अतिरिक्त समस्त तत्वों को विद्युत् **ऋणात्मकता मापक्रम में** प्रदर्शित किया गया है। जिस प्रकार यह मापक्रम निर्धारित किया गया उसका वर्णन अध्याय 23 में दिया जावेगा।

यह मापक्रम सीज़ियम जिसकी विद्युत् ऋणात्मकता 0.7 है, से फ्लुओरीन तक, जिसकी विद्युत् ऋणात्मकता 4.0 है विस्तीर्ण है। फ्लुओरीन सर्वाधिक विद्युत् ऋणात्मक तत्व है। आक्सिजन का द्वितीय स्थान है और नाइट्रोजन तथा क्लोरीन का तृतीय स्थान। हाइड्रोजन तथा उपधातुयें मापक्रम के मध्य में हैं और इनके विद्युत् ऋणात्मकता मान 2 के सन्निकट हैं। धातुओं के मान 1.7 या इससे कम हैं।

विद्युत् ऋणात्मकता मापक्रम, जिस भाँति चित्र 11.9 में अंकित है वह सामान्य रूप में आवर्त सारणी के सदृश है। अन्तर केवल इतना ही है कि ऊपरी हिस्सा दाईं ओर हटने तथा निचला भाग बाईं ओर हटने से विरूपित हो गया है। आवर्त सारणी के वर्णन के समय हम कह चुके हैं कि प्रबलतम धातुयें सारणी के निचले बायें सिरे पर तथा प्रबलतम अधातुयें ऊपरी

चित्र 11.9 विद्युत् ऋणात्मकता मापक्रम। बिन्दुचिन्हित रेखा संक्रमण धातुओं के सन्निकट मान को बताती है।

दाहिने सिरे पर होती हैं। इस विरूपता के कारण, विद्युत् ऋणात्मकता मापक्रम में किसी तत्व का धात्विक या अधात्विक गुण क्षैतिज निर्देशांक के मान, विद्युत् ऋणात्मकता, के फलन के रूप में ही प्रदर्शित होता है।

विद्युत् ऋणात्मकता मापक्रम में दो तत्व एक दूसरे से जितनी ही दूरी पर होंगे (क्षैतिज, चित्र 11.8 में), उनके मध्य का बन्ध उतना ही आयनिक स्वाभाव का होगा। जब मापक्रम में यह पृथक्करण 1.7 होता है तो बन्ध में लगभग 50% आयनिक स्वाभाव होता है। यदि पृथक्करण इससे अधिक हुआ तो उस पदार्थ के लिये आयनिक संरचना अंकित करना उपयुक्त होगा अन्यथा इससे कम होने पर सहसंयोजक संरचना लिखनी पड़ेगी। फिर भी इस नियम का दृढ़तापूर्वक पालन करना आवश्यक नहीं है।

विद्युत् ऋणात्मकता मापक्रम का महत्वपूर्ण उपयोग बन्ध की शक्ति या स्थायित्व को मोटे तौर पर सूचित करने के लिये किया जाता है। विद्युत् ऋणात्मकता मापक्रम में दो तत्वों के बीच की दूरी जितनी ही अधिक होगी, उनके बीच के बन्ध की शक्ति भी उतनी ही अधिक होगी। अतः बोरान तथा नाइट्रोजन के मध्य अथवा नाइट्रोजन और फ्लुओरीन के मध्य के बन्ध प्रबल बन्ध होंगे जबकि नाइट्रोजन और क्लोरीन के मध्य का बन्ध, जैसे कि नाइट्रोजन ट्राइक्लोराइड में (जो प्रहार करने पर विस्फोट करता है) क्षीण बन्ध होगा। सामान्य रूप से अधिक बन्ध शक्ति के कारण बन्ध-निर्माण के समय वृहत् मात्रा में ऊर्जा निस्सृत होगी। जब फ्लुओरीन में हाइड्रोजन जलती है तो वृहत् मात्रा में ऊर्जा निस्सृत होती है; यह ऊर्जा निर्मित HF के प्रति मोल पर 64 किलोकैलारी होती है। यह अत्यधिक अभिक्रिया ऊष्मा हाइड्रोजन तथा फ्लुओरीन के बीच विद्युत् ऋणात्मकता में प्रचुर अन्तर, जो 1.9 इकाई है, के ही कारण है।

हाइड्रोजन क्लोराइड की उत्पादन ऊष्मा निर्मित हाइड्रोजन क्लोराइड के प्रति मोल पर 22 किलोकैलारी है, हाइड्रोजन ब्रोमाइड की 13 किलोकैलारी प्रति मोल तथा हाइड्रोजन आयोडाइड की 1.6 किलोकैलारी प्रति मोल है। इन पदार्थों की उत्पादन ऊष्माओं तथा परस्पर

बन्धित परमाणुओं के आंशिक आयनिक गुणों में अन्तर के मध्य जो घनिष्ट सम्बन्ध है वह स्पष्ट है। प्राय: समान विद्युत् ऋणात्मकता वाले तत्वों के मध्य जब अभिक्रिया होती है तो अत्यल्प मात्रा में ऊष्मा का निष्कासन या अवशोषण होता है (देखिये अनुभाग 23.3)।

अभ्यास

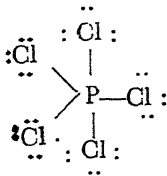
11.12 सीज़ियम तथा फ्लुओरीन से सीज़ियम फ्लुओराइड की उत्पादन ऊर्जा अत्युच्च है (129 किलोकैलारी/मोल) किन्तु लाल फास्फोरस तथा हाइड्रोजन से फास्फीन, PH_3 की उत्पादन ऊर्जा अत्यन्त न्यून (2.2 किलोकै०/मोल) है। इसका क्या कारण है ?

11.13 क्या कारण है कि जब धातुयें आक्सिजन के साथ संयोग करती हैं तो वृहत् मात्रा में ऊर्जा उन्मुक्त होती है किन्तु जब धातुयें अन्य धातुओं के साथ संयोग करती हैं तो अल्प मात्रा में ऊर्जा उन्मुक्त होती है ?

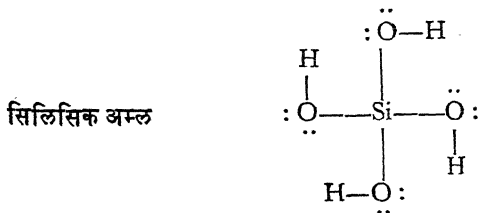
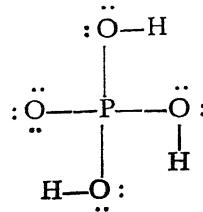
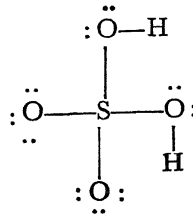
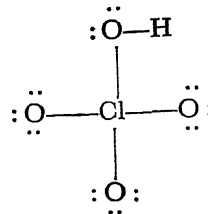
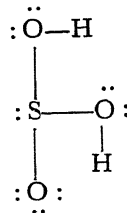
11.14 Al_2O_3, SiC, $MgCl_2$ तथा PI_3 में से किन किन पदार्थों में 50% से अधिक आयनिक गुण होंगे ? प्रत्येक पदार्थ के लिये उपयुक्त इलेक्ट्रानीय संरचना लिखिए।

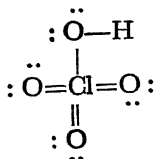
11–9 अष्टक नियम से विचलन

कभी-कभी भारी परमाणु इतने सहसंयोजक बन्ध बनाते हैं कि उनके चारों ओर चार से अधिक इलेक्ट्रान-युग्म एकत्र हो जाते हैं। इसका एक उदाहरण फास्फोरस पेंटाक्लोराइड, PCl_5 है। इसमें फास्फोरस परमाणु पाँच क्लोरीन परमाणुओं से घिरा है जिनमें से प्रत्येक के साथ यह एक सहसंयोजक बन्ध (कुछ आयनिक गुण सहित) बनाता है।

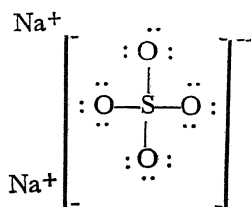
```
            ..
          : Cl :
  ..        |
 :Cl        |    ..
  ..  \     |
        > P — Cl :
  ..  /     |    ..
 :Cl ·      |
  ..      : Cl :
            ..
```

इस यौगिक में फास्फोरस परमाणु *M* कोश के नौ आर्बिटलों में से पाँच का उपयोग करता प्रतीत होता है किन्तु वैसे इसमें केवल चार अति स्थायी आर्बिटल होते हैं जो इलेक्ट्रानों द्वारा अधिकृत होकर आर्गन-विन्यास प्रदान करते हैं। यह सम्भव प्रतीत होता है कि *M* कोश, *N* कोश तथा *O* कोश के नौ या अधिक आर्बिटलों में से केवल चार आर्बिटल विशेष रूप से स्थायी हों किन्तु अन्यों में से एक या अधिक का उपयोग समयानुसार हो सकता हो।

11–10 आक्सिजन अम्ल

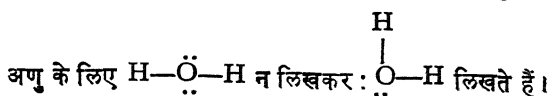
सामान्य रूप से सरलतर आक्सिजन अम्लों की निम्न सरचनायें हैं :—

यहाँ पर जितनी संरचनायें दी गई हैं उनमें केन्द्रीय परमाणु अपने चार आर्बिटलों का उपयोग करता है जो उत्तम गैस संरचना के अनुरूप होता है। किन्तु इसका प्रमाण यह है कि केन्द्रीय परमाणु अष्टक नियम का पालन न करके अतिरिक्त आर्बिटलों एवं असहचरित आक्सिजन परमाणु युग्मों का उपयोग करके ऐसे बन्ध बनाता है जिनमें द्विगुण बन्ध का पर्याप्त गुण वर्तमान होता है। इस प्रकार परक्लोरिक अम्ल को निम्न संरचना के रूप में प्रदर्शित किया जा सकता है जिसमें क्लोरीन परमाणु तीन आक्सिजन परमाणुओं के साथ द्विगुण बन्ध बनाता है और चतुर्थ आक्सिजन के साथ केवल एकाकी बन्ध।

```
      ..
     :O—H
  ..  |
 :O=Cl=O:
      ||  ..
     :O
      ..
```

सामान्यतः इन आक्सिजन अम्लों तथा इनके ऋणआयनों के लिए सरल एवं एकाकी बन्धयुत संरचनायें लिखना संतोषजनक होगा, जैसा कि ऊपर दिखाया जा चुका है।

इन अम्लों के लवण आयनिक होते हैं। सोडियम सल्फेट की संरचना इस प्रकार है:—

$$Na^+ \; Na^+ \left[\begin{array}{ccc} & :\ddot{O}: & \\ & | & \\ :\ddot{O}- & S & -\ddot{O}: \\ & | & \\ & :\ddot{O}: & \end{array} \right]^{--}$$

11–11 इलेक्ट्रानीय संरचनाओं के उपयोग में लाने की विधि

वर्णनात्मक रसायन में जितने भी नवीन पदार्थ सामने आवें उनकी इलेक्ट्रानीय सरचनायें लिख कर यह जाँच लेना अच्छा होता है कि ये संरचनायें उन समस्त परमाणुओं में जिनमें उत्तम गैस संरचनायें होती हैं लागू होती हैं या अपवाद स्वरूप हैं। इस प्रकार रासायनिक घटनाओं की जानकारी होती है और रसायन के तथ्यों का वर्गीकरण होता है जिससे कार्य में सहायता मिलती है।

(आपको चाहिए कि इलेक्ट्रानीय संरचनाओं को इस प्रकार लिखें कि अणु की वास्तविक संरचना उतर आये।) उदाहरणार्थ, एक आक्सिजन परमाण द्वारा निर्मित दो संयोजकता-बन्धों के बीच का कोण 105–110° (चतुष्फलकीय कोण) होता है अतः जल अणु के लिए $H—\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}—H$ न लिखकर $:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\overset{H}{|}}{O}}—H$ लिखते हैं।

11-12 संयोजकता के इलेक्ट्रानीय सिद्धान्त का विकास

उन्नीसवीं शती के प्रथम दशक में अनेक अनुसन्धानकर्त्ताओं ने वोल्टा द्वारा नव आविष्कृत विद्युत् बैटरी का प्रयोग विलयनों तथा पिघले लवणों की विद्युत् अपघटन क्रिया के अध्ययन के लिये किया। यह प्रेक्षण किया गया कि जल के विद्युत् अपघटन के समय कैथोड पर हाइड्रोजन और ऐनोड पर आक्सिजन उन्मुक्त होती है जबकि पिघले लवणों तथा धातु-हाइड्रोक्साइडों के विद्युत् अपघटन से कैथोड पर धातुयें तथा ऐनोड पर अधातुयें (क्लोरीन, आक्सिजन) उन्मुक्त होती हैं।

इन परिणामों के आधार पर सन् 1811 में बर्जीलियस ने अपने **रासायनिक संयोजन का द्वैत सिद्धान्त** विकसित किया।

इस सिद्धान्त के अनुसार किसी लवण के समाधार तथा अम्ल में क्रमशः धन तथा ऋण आवेश होते हैं और यदि किसी लवण का विद्युत् अपघटन किया जाय तो वे विपरीत आवेश वाले इलेक्ट्रोडों के द्वारा आकृष्ट कर लिये जाते हैं और आवेश के उदासीनीकरण द्वारा उन्मुक्त हो जाते हैं। इस सिद्धान्त में वर्तमान आयनिक संयोजकता सिद्धान्त की गहरी छाया प्रतीत होती है।

उन्नीसवीं शती के उत्तरार्द्ध में कार्बनिक रसायन के विकास के साथ ही यह **द्वैतवाद** अप्रचलित हो गया क्योंकि इसे कार्बन यौगिकों में, जिनमें प्रमुखतया सहसंयोजक बन्ध होते हैं

संतोषप्रद ढंग से व्यवहृत कर सकना दुष्कर हो गया । तब **संयोजकता-बन्ध सिद्धान्त** का विकास हुआ, जिसका वर्णन अनुभाग 7.1 में हो चुका है ।

जे० जे० टामसन द्वारा इलेक्ट्रान की खोज हो जाने के तुरन्त बाद विस्तार रूप से संयोजकता के संरचनात्मक सिद्धान्त के सूत्रीकरण के ऐसे प्रयास होने लगे, जो अणुओं की इलेक्ट्रानीय संरचना पर आधारित हों । इसी समय इलेक्ट्रान स्थानान्तरण एवं इलेक्ट्रान सहचरण सम्बन्धी सामान्य विचारों का विकास हुआ किन्तु अणुओं को दृढ़तापूर्वक कोई विस्तृत इलेक्ट्रानीय संरचनायें प्रदान न की जा सकीं क्योंकि परमाणु में इलेक्ट्रानों की वास्तविक संख्या तथा उनकी परमाणु संरचना के सम्बन्ध में वांच्छित ज्ञान एवं सूचना का सर्वथा अभाव था ।

सन् 1913 में एक ही साथ मोज़ले द्वारा तत्वों की परमाणु संख्या के निर्धारण एवं बोर द्वारा परमाणु के क्वान्टम सिद्धान्त के विकास से आगे की प्रगति की नींव पड़ी । सन् 1916 में गिलबर्ट न्यूटन लेविस ने महत्वपूर्ण योगदान किया । उन्होंने दो तथा आठ इलेक्ट्रानों के द्वारा पूरित कोशों की महत्ता की ओर संकेत किया और दो परमाणुओं के द्वारा सहचरित तथा प्रत्येक की वाह्य कक्षा के आठवें स्वरूप को मानकर इलेक्ट्रानों के एक युग्म द्वारा **सहसंयोजक बन्धों** की पहचान की ।

सन् 1925 में क्वान्टम यान्त्रिकी की खोज के पश्चात् सहसंयोजक बन्धों का एक विस्तृत मात्रात्मक सिद्धान्त विकसित हुआ । इधर के वर्षों में परमाणुओं तथा क्रिस्टलों की संरचनाओं के प्रायोगिक निश्चयन से तथा सैद्धान्तिक अध्ययनों से संयोजकता तथा रासायनिक संयोजन को ठीक ठीक समझने में काफी प्रगति हुई है । संस्पंदनवाद का विकास सन् 1930 के आसपास जा कर हुआ ।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्दावली

सहचरित इलेक्ट्रान युग्म बन्ध (सहसंयोजक बन्ध)। इलेक्ट्रानों के सहचरण द्वारा उत्तम गैस विन्यास की पूर्ति । सहसंयोजक यौगिकों की संरचना । समअवयवी । हाइड्रोजन परमाणु तथा हैलाजेन परमाणुओं से एक सहसंयोजक बन्ध का निर्माण, आक्सिजन तथा इसके सगोत्रियों द्वारा दो सहसंयोजक बन्धों का निर्माण । नाइट्रोजन तथा पंचम समूह के अन्य तत्वों द्वारा तीन सहसंयोजक बन्धों का निर्माण, कार्बन तथा इसके सगोत्रियों द्वारा चार सहसंयोजक बन्धों का निर्माण ।

चतुष्फलकीय परमाणु, संयोजकता बन्धों के बीच के कोण, प्रसंकर-बन्ध, आर्बिटल, कार्बन परमाणु द्वारा निर्मित चार बन्धों की तुल्यता ।

F_2,Cl_2,O_2,O_3,S_8, गंधक शृंखला, N_2,P_4, हीरा, ग्रैफाइट की संरचना ।

संस्पंदन, प्रसंकर संरचनायें ।

सहसंयोजक बन्धों का आंशिक आयनिक गुण ।

विद्युत् ऋणात्मकता, विद्युत् ऋणात्मकता मापक्रम, विद्युत् ऋणात्मकता एवं बन्ध शक्ति में सम्बन्ध ।

अष्टक नियम से विचलन, PCl_5 का उदाहरण ।

आक्सिजन अम्लों की इलेक्ट्रानीय संरचना ।

अभ्यास

11.15 वाह्यतम इलेक्ट्रान कोश के इलेक्ट्रानों को विन्दुओं से प्रदर्शित करते हुए He, Ne, A, Kr, Xe तथा Rn इन उत्तम गैसों में से प्रत्येक का रेखाचित्र खींचिए।

11.16 हाइड्रोजन आयोडाइड, HI, हाइड्रोजन सेलीनाइड, H_2Se, फास्फीन, PH_3, आर्सेनिक ट्राइक्लोराइड, $AsCl_3$, क्लोरोफार्म, CCl_3 तथा एथेन, C_2H_6 की इलेक्ट्रानीय संरचनायें अंकित कीजिए।

11.17 यह मानते हुए कि निम्नांकित यौगिकों में केवल आयनिक बंध पाये जाते हैं, प्रत्येक आयन के लिए इलेक्ट्रान-विन्दु-सूत्र लिखिए और समान संरचना वाली उत्तम गैस का संकेत कोष्टकों में रखिए :—
HF, LiCl, Na_2O, MgO, $KMgF_3$

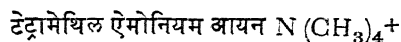
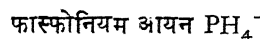
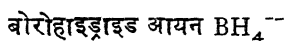
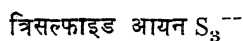
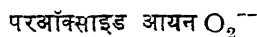
11.18 निम्नांकित बहुअणुक आयनों की इलेक्ट्रानीय संरचनायें, प्रत्येक परमाणु के बाहरी कोश के समस्त इलेक्ट्रानों को दिखाते हुए लिखिए। (आप यह कल्पना कर सकते हैं कि आयन के विभिन्न परमाणु सहसंयोजक वन्ध द्वारा परस्पर बद्ध हैं):

परऑक्साइड आयन O_2^{--}

त्रिसल्फाइड आयन S_3^{--}

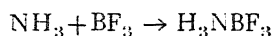
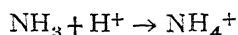
बोरोहाइड्राइड आयन BH_4^{--}

फास्फोनियम आयन PH_4^{-}

टेट्रामेथिल ऐमोनियम आयन $N(CH_3)_4^+$

इन आयनों में से प्रत्येक के संग उदासीन अणु की इलेक्ट्रानीय संरचना क्या होगी ? (उदाहरण—हाइड्रोजन सल्फाइड आयन की इलेक्ट्रानीय संरचना वही है जो HCl की)।

11.19 NH_3 (ऐमोनिया) तथा BF_3 (बोरान त्रि-फ्लुओराइड) अणुओं की इलेक्ट्रानीय संरचनायें लिखिए। जब इन दोनों पदार्थों को मिला दिया जाता है तो वे अभिक्रिया करके H_3NBF_3 यौगिक बनाते हैं; ऐसा यौगिक **योगशील यौगिक** कहलाता है। इस यौगिक की इलेक्ट्रानीय संरचना क्या होगी? निम्न रासायनिक अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रानीय पुनः व्यवस्था की कौन सी समानता पाई जाती है :—

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

$$NH_3 + BF_3 \rightarrow H_3NBF_3$$

11.20 सहसंयोजक बन्धों की कल्पना करते हुए ClF (क्लोरीन फ्लुओराइड), BrF_3 (ब्रोमीन ट्राइ फ्लुओराइड), $SbCl_5$ (ऐंटीमनी पेंटाक्लोराइड) तथा H_2S_2 (हाइड्रोजन डाइ सल्फाइड) अणुओं की इलेक्ट्रानीय संरचनायें लिखिए। इन अणुओं में किनमें ऐसे परमाणु हैं जिनके इलेक्ट्रानीय विन्यास उत्तम गैस विन्यास नहीं हैं ?

11.21 नाइट्रेट आयन, NO_3^-, नाइट्राइट आयन, NO_2^-, कार्बोनेट आयन, CO_3^{--} तथा ओज़ोन के लिए संस्पंदित इलेक्ट्रानीय संरचनायें लिखिए।

11.22 हीरे तथा ग्रेफाइट की संरचनाओं में जो अन्तर है वह इन पदार्थों के कतिपय भौतिक गुणधर्मों में किस प्रकार परिलक्षित होता है?

11.23 विद्युत् ऋणात्मकता मापक्रम के सहारे निम्नांकित द्विअंगी यौगिकों को उनके स्थायित्व के अनुसार मोटे तौर पर क्रमबद्ध कीजिए। जिन्हें आप विशेष रूप से स्थायी सोचते हों उन्हें सूची के शीर्ष पर तथा सर्वाधिक अस्थायी यौगिकों को सूची में सबसे नीचे रखिए।

फास्फीन PH_3	सीज़ियम फ्लुओराइड CsF
ऐल्यूमिनियम आक्साइड Al_2O_3	सोडियम आयोडाइड NaI
हाइड्रोजन आयोडाइड HI	नाइट्रोजन ट्राइ क्लोराइड NCl_3
लिथियम फ्लुओराइड LiF	सिलीनियम डाइ आयोडाइड SeI_2

11.24 टिन टेट्राआयोडाइड, SnI_4 की इलेक्ट्रानीय संरचना क्या होगी? प्रत्येक परमाणु कौन सी उत्तम गैस संरचना ग्रहण करता है?

संदर्भ :

जी० एन० लेविस कृत Valence and the Structure of Atoms and Molecules. केमिकल कैटैलाग कं०, 1923।

यह एक प्रसिद्ध ग्रंथ है जिसमें लेखक ने रासायनिक बंध पर किये गये अपने कार्य का सारांश दिया है।

एल० पाउलिंग कृत The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals.
कार्नेल यूनिवर्सिटी प्रेस, द्वितीय संस्करण, 1940।

इस पुस्तक में रासायनिक बन्ध सिद्धान्त के परवर्ती विकास वर्णित हैं।

१२

आक्सीकरण-अपचयन अभिक्रियायें

अब हम इलेक्ट्रानीय संरचना, आयनिक संयोजकता तथा सहसंयोजकता सम्बन्धी अपने ज्ञान का उपयोग कतिपय रासायनिक अभिक्रयाओं की व्याख्या में करेंगे।

रासायनिक अभिक्रियाओं के विभिन्न प्रकार हैं। कभी कभी रासायनिक अभिक्रिया को उपयुक्त शब्दों द्वारा ही वर्गीकृत करना सम्भव होता है। हाइड्रोजन तथा आक्सिजन की परस्पर् अभिक्रया द्वारा जल बनने को इन तत्वों का **संयोजन** (संयोग) कहा जा सकता है जिससे यह यौगिक बनता है अथवा इसे इनका **प्रत्यक्ष संयोग** कहा जा सकता है। मरक्यूरिक आक्साइड को गरम करके पारद तथा आक्सिजन बनाने की अभिक्रिया को इस पदार्थ का अपघटन कहा जा सकता है। मेथेन, CH_4 जैसे यौगिक से सूर्य-प्रकाश में या उत्प्रेरक की उपस्थिति में क्लोरीन अभिक्रिया करके हाइड्रोजन क्लोराइड तथा मेथिल क्लोराइड, CH_3Cl बनाता है

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

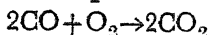
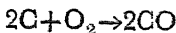
इस अभिक्रिया को अध्याय 7 में मेथेन में वर्तमान हाइड्रोजन के स्थान पर क्लोरीन का **प्रतिस्थापन** कहा गया है।

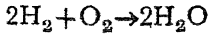
इस प्रकार से यद्यपि विभिन्न प्रकार की रासायनिक अभिक्रियाओं को सरलतापूर्वक पहचाना जा सकता है किन्तु अभिक्रियाओं को ठीक से वर्गीकृत करने के प्रयास सामान्य रूप से उपयोगी नहीं पाये गये। फिर भी, रासायनिक अभिक्रियाओं का एक ऐसा अत्यन्त महत्व-पूर्ण वर्ग है जिसके विशेष अध्ययन की आवश्यकता है। ये अभिक्रियायें **आक्सीकरण-अपचयन** अथवा उपचयन-अपचयन अभिक्रियायें हैं जिन पर अब हम विचार करेंगे।

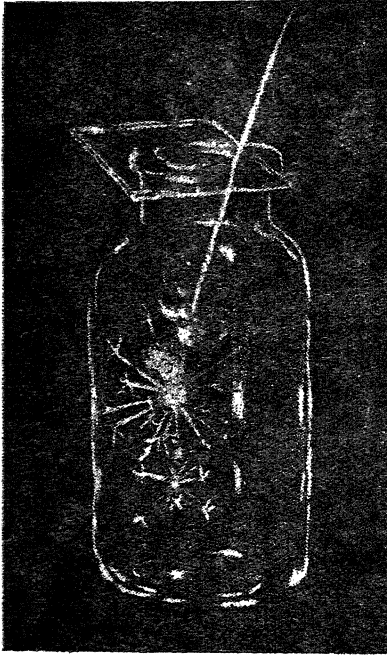
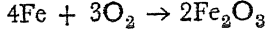
12-1 आक्सीकरण और अपचयन

आक्सीकरण शब्द का व्यापक व्यवहार :

जब वायु में लकड़ी का कोयला जलता है तो इससे कार्बन मोनोआक्साइड तथा कार्बन डाइ आक्साइड गैसें बनती हैं :—

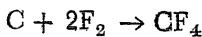
$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$
$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

जब वायु में हाइड्रोजन जलती है तो जल बनता है :—

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

यदि लोहे के तार के एक सिरे को खूब गरम करके विशुद्ध आक्सिजन की बोतल में डाल दें तो लोह जलकर लोह आक्साइड (चित्र 12.1) बनाता है। साधारण दशाओं में लोह वायु से भी मन्द गति से अभिक्रिया करता है (मुरचा लगता है :—

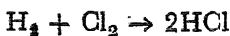
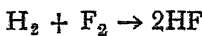
$$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$$

चित्र 12.1 आक्सिजन में जलती हुई लोहे की तार।

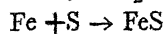
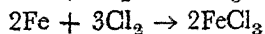
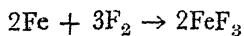
इन समस्त अभिक्रियाओं में कोई न कोई तत्व आक्सिजन से संयोग करके आक्साइड बनाता है। बहुत वर्ष पूर्व आक्सिजन के साथ संयोजन का यह प्रक्रम आक्सीकरण कहलाता था।

इसके पश्चात् रसायनज्ञों ने यह देखा कि आक्सिजन के अतिरिक्त अन्य अधात्विक तत्वों के साथ भी आक्सिजन के साथ जैसा संयोजन होता है। कार्बन आक्सिजन की अपेक्षा फ्लुओरीन में अत्यन्त तीव्रता से जलता है

$$C + 2F_2 \rightarrow CF_4$$

हाइड्रोजन, फ्लुओरीन तथा क्लोरीन दोनो में जलती है

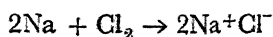
$$H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$$

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

लोह भी फ्लुओरीन में जलता है और गरम करने पर क्लोरीन तथा गंधक के साथ सुगमता से संयोग करता है

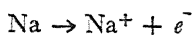
$$2Fe + 3F_2 \rightarrow 2FeF_3$$
$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$
$$Fe + S \rightarrow FeS$$

ये अभिक्रियायें आक्सिजन के संयोजन जैसी क्रियाओं के तुल्य होती हैं अतः इनमें व्यापकीकृत प्रकार का आक्सीकरण निहित माना जाता है।

आक्सीकरण तथा इलेक्ट्रान स्थानान्तरण

इस रीति के अनुसार जब सोडियम, क्लोरीन में जलता है और सोडियम क्लोराइड बनता है तो हम यह कहते हैं कि धात्विक सोडियम आक्सीकृत हो रहा है—

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2Na^+Cl^-$$

यहाँ पर हमने सोडियम क्लोराइड को Na^+Cl^- रूप में यह प्रदर्शित करने के लिए लिखा हैं कि इसमें आयन होते हैं।

धात्विक सोडियम का आक्सीकरण प्रत्येक सोडियम परमाणु में से एक इलेक्ट्रान के विलगाव का प्रक्रम है :

$$Na \rightarrow Na^+ + e^-$$

अपचयन

आक्सीकरण की विलोम प्रक्रिया को अपचयन कहते हैं। अत्यन्त संकुचित रूप में अपचयन को किसी आक्साइड में से आक्सिजन का विलगाव कह सकते हैं जिससे तत्व उत्पन्न हो। हम यह कहते हैं कि कोई अयस्क, जैसे कि लोह अयस्क, निर्वात भट्टी में धातु में अपचित होता है।

धात्विक सोडियम के आक्सीकरण से सोडियम आयन बनने की प्रक्रिया की विलोम क्रिया है सोडियम आयन का धात्विक सोडियम में अपचयन। यह अपचयन कोई सरल प्रक्रम नहीं होता। इसे डेवी ने सर्वप्रथम विद्युत्अपघटन द्वारा (अध्याय 10 देखिये) सम्पन्न किया।

पिघले सोडियम क्लोराइड के विद्युत्अपघटन में कैथोड पर निम्न अभिक्रिया होती है:

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na$$

कैथोड में से सोडियम आयन के साथ एक इलेक्ट्रान के संयोग होने से धात्विक सोडियम के रूप में इसकी अपचयन अभिक्रिया **कैथोडिक अपचयन** कहलाती है।

आक्सीकरण तथा अपचयन की इलेक्ट्रानीय परिभाषायें

उपर्युक्त उदाहरणों से अक्सीकरण तथा अपचयन शब्दों के आधुनिक प्रयोगों में हम निम्न बातों का समर्थन पाते हैं :—

किसी परमाणु या परमाणु-समूह में से इलेक्ट्रानों का विलगाव **आक्सीकरण** या उपचयन है।

किसी परमाणु या परमाणु समूह में इलेक्ट्रानों का संयोग **अपचयन** है।

स्टैनफोर्ड विश्वविद्यालय के प्रोफेसर ई० सी० फ्रैंकलिन ने आक्सीकरण के स्थान पर **वि-इलेक्ट्रानीकरण** तथा अपचयन के स्थान पर **इलेक्ट्रानीकरण** शब्दों का प्रयोग किया है। निम्न

कथनों से आक्सीकरण तथा अपचयन की प्रकृति को स्मरण रखने में आपको सहायता मिल सकती है :

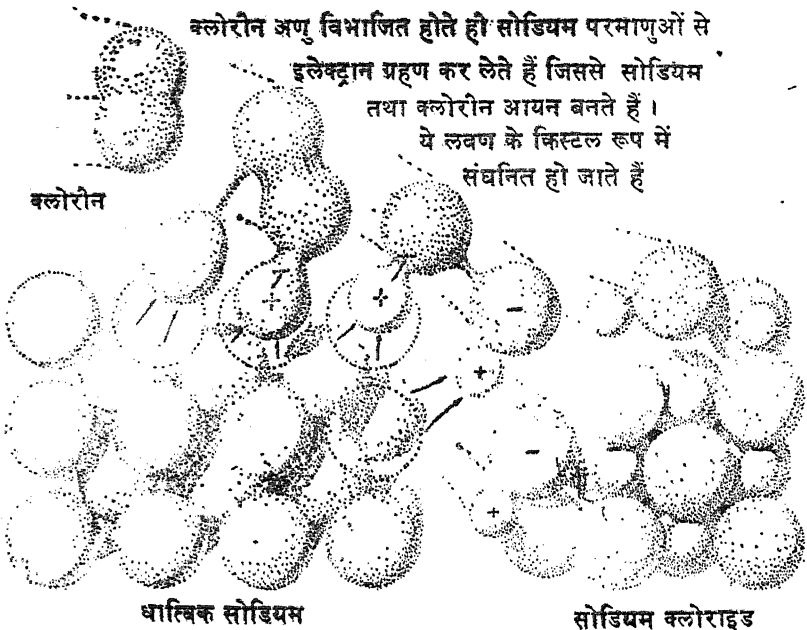
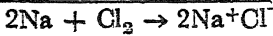
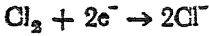
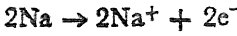
आक्सीकरण वि-इलेक्ट्रानीकरण है। अपचयन इलेक्ट्रानीकरण है।

जब विद्युत्अपघटन द्वारा पिघले सोडियम क्लोराइड का अपघटन होता है तो ऐनोड पर क्लोरीन बनती है :

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

यह ऐनोडिक आक्सीकरण का उदाहरण है। इस अभिक्रिया में जो इलेक्ट्रान मुक्त होते हैं वे ऐनोड के भीतर तथा ऐनोड और जनित्र या बैटरी को सम्बन्धित करने वाले तार में से होकर गति करते हैं।

आक्सीकरण तथा अपचयन अभिक्रियायें या तो इलेक्ट्रोडों पर घटित हो सकती हैं जो इलेक्ट्रानों की पूर्ति करते तथा उन्हें ग्रहण करते हों अथवा परमाणुओं या अणुओं के प्रत्यक्ष सम्पर्क द्वारा जिसमें इलेक्ट्रानों का प्रत्यक्ष स्थानान्तरण होता हो। इस प्रकार जब सोडियमको क्लोरीन में जलाते हैं तो सोडियम परमाणु अपने इलेक्ट्रानों को प्रत्यक्षत: क्लोरीन परमाणुओं में तभी स्थानान्तरित करते हैं जब क्लोरीन अणु धातु की पृष्ठ पर जाकर टकराता है (चित्र 12.2)।

$$2Na \rightarrow 2Na^+ + 2e^-$$
$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$
$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2Na^+Cl^-$$

चित्र 12.2 सोडियम तथा क्लोरीन की अभिक्रिया द्वारा सोडियम क्लोराइड का बनाना।

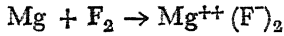
आक्सीकरण तथा अपचयन

यदि एक ऐसा वृहत् विद्युत् धारित्र होता जिसमें से इलेक्ट्रानों को सुविधानुसार या तो विलग किया जा सकता या उसी में उनका संग्रह हो सकता तो किसी पदार्थ का आक्सीकरण या अपचयन दूसरे पदार्थ के समकालिक अपचयन या आक्सीकरण हुये बिना सम्पन्न हो सकता। साधारणतया ऐसा इलेक्ट्रान-आगार उपलब्ध नहीं है। यहाँ तक कि सबसे बड़ा विद्युत् धारित्र उच्चतम विभव पर आवेशित होने पर भी इतने कम इलेक्ट्रान ग्रहण कर पावेगा (एवोगैड्रो-संख्या की तुलना में) कि इससे रासायनिक अभिक्रिया की अत्यन्त सूक्ष्म मात्रा ही सम्पन्न हो सकेगी। फलतः प्रत्येक आक्सी-अचयन अभिक्रिया में आक्सीकरण तथा अपचयन के समतुल्य प्रक्रम क्रियाशील होते हैं।

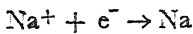
आक्सीकारक तथा अपचायक

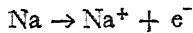
कोई परमाणु, अणु या आयन, जो इलेक्ट्रान ग्रहण कर सके आक्सीकारक कहलाता है और जो इलेक्ट्रान मुक्त करे वह अपचायक कहलाता है।

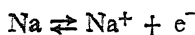
उदाहरणार्थ, मैगनीशियम तथा फ्लुओरीन के संयोग से मैगनीशियम फ्लुओराइड बनने में मैगनीशियम अपचायक है और फ्लुओरीन आक्सीकारक—

$$Mg + F_2 \rightarrow Mg^{++}(F^-)_2$$

एक विद्युत्अपघटनी सेल के कैथोड पर सोडियम के विद्युत्अपघटनी उत्पादन में हम कैथोड को अपचायक कह सकते हैं क्योंकि वह अधिक इलेक्ट्रानों के द्वारा सोडियम आयन को धात्विक सोडियम में अपचित करता है। इसी प्रकार हम यह भी कह सकते हैं कि इलेक्ट्रानों के अभाव के कारण ऐनोड आक्सीकारक होता है और यह क्लोरीन आयन को मुक्त क्लोरीन में आक्सीकृत कर देता है।

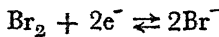
यह ध्यान देने की बात है कि प्रत्येक इलेक्ट्रान अभिक्रिया में एक एक आक्सीकारक एवं अपचायक सम्मिलित रहते हैं जिनमें परस्पर घनिष्ट सम्बन्ध होता है। यही कारण है कि पिघले सोडियम क्लोराइड में सोडियम आयन सेल के कैथोड द्वारा धात्विक सोडियम में अपचित होते हैं।

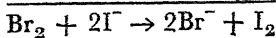
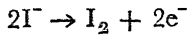
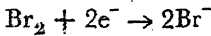
$$Na^+ + e^- \rightarrow Na$$

इस इलेक्ट्रान-अभिक्रिया में आक्सीकारक Na^+ कैथोड द्वारा अपचित होता है। किन्तु जब सोडियम, क्लोरीन से संयोग करके सोडियम क्लोराइड बनाता है तो धात्विक सोडियम क्लोरीन को अपना इलेक्ट्रान प्रदान करके Na^+ में आक्सीकृत हो जाता है

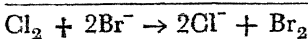
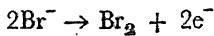
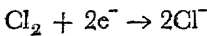
$$Na \rightarrow Na^+ + e^-$$

इस अभिक्रिया में धात्विक सोडियम अपचायक के रूप में है। धात्विक सोडियम तथा सोडियम आयन **आक्सी-अपचयन युग्म** कहलाते हैं। इलेक्ट्रान अभिक्रिया द्वारा धात्विक सोडियम तथा सोडियम आयन का परस्पर रूपान्तरण एक ही समीकरण द्वारा दोहरे तीर के प्रयोग से व्यक्त किया जा सकता है

$$Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$$

जिस दिशा में यह अभिक्रिया अग्रसर होगी, वह प्रणाली की प्रकृति पर निर्भर करेगी।

आक्सीकरण-अपचयन युग्म वाली इलेक्ट्रान अभिक्रिया के विपर्यय का एक उदाहरण ब्रोमीन-ब्रोमाइड आयन युग्म हैं

$$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$$

यहाँ पर इस युग्म में ब्रोमीन, Br_2, आक्सीकारक और ब्रोमाइड आयन अपचायक है। ब्रोमीन इतना प्रबल आक्सीकारक है कि आयोडाइड आयन से आयोडीन मुक्त कर सकता है अर्थात् आयोडाइड आयन को आयोडीन में आक्सीकृत कर सकता है

$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$$
$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$$
$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$$

किन्तु क्लोरीन इससे भी प्रबल आक्सीकारक है। यह ब्रोमाइड आयन से ब्रोमीन उन्मुक्त करता है

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$
$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$$
$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2$$

इन दो आक्सी-अचयन अभिक्रियाओं में से एक में ब्रोमीन-ब्रोमाइड आयन युग्म की इलेक्ट्रान अभिक्रिया एक दिशा में अग्रसर होती है और दूसरी अभिक्रिया में दूसरी ओर।

कोई इलेक्ट्रान अभिक्रिया किस दिशा में अग्रसर होगी इसे निश्चित करने वाली दशायें इस अध्याय के अन्त में तथा अध्याय 23 में भी वर्णित हैं। यह ज्ञात किया गया है कि आक्सीकरण-अपचयन युग्मों को आक्सीकारक की वर्द्धमान शक्ति तथा अपचायक की ह्रासोन्मुखी शक्ति के अनुसार एक श्रेणी में वर्गीकृत किया जा सकता है। जैसे कि आक्सीकारकों के रूप में हैलोजेन में निम्न क्रम है :

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

और अपचायक के रूप में उनके आयन विलोम क्रम में स्थित होंगे

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

अधात्विक तत्व प्रबल आक्सीकारक हैं और धातुयें प्रबल अपचायक। आक्सीकारक या अपचायक के रूप में किसी प्राथमिक पदार्थ की शक्ति तथा उसकी विद्युत् ऋणात्मकता के मध्य स्थूल साम्य है, जैसा कि पिछले अध्याय में बताया जा चुका है। फ्लुओरीन एक ऐसा तत्व है जिसकी विद्युत् ऋणात्मकता सर्वाधिक है और ज्ञात आक्सीकारकों में यह सबसे प्रबल भी है। न्यूनतम विद्युत् धनात्मकता वाली क्षारीय धातुयें प्रबलतम अपचायक हैं।

अभ्यास

12.1 ऐल्यूमिनियम का तार फ्लुओरीन के वायुमण्डल में जलकर ऐल्यूमिनियम क्लोराइड बनाता है।

(क) आवर्त सारणी के संदर्भ में, ऐल्यूमिनियम की आयनिक संयोजकता तथा ऐल्यूमिनियम क्लोराइड का सूत्र बताइये।

(ख) इस अभिक्रिया में कौन आक्सीकारक है और कौन अपचायक ?

12.2 (क) क्लोरीन आयन को क्लोरीन में आक्सीकृत करने के लिये आप किस हैलोजेन का प्रयोग करेंगे ?

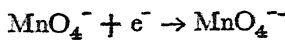
(ख) क्लोरीन को क्लोराइड आयन में अपचित करने के लिये आप किस हैलोजेनाइड आयन का प्रयोग करेंगे ?

(ग) दोनों अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिये ।

12-2 परमाणुओं की आक्सीकरण संख्यायें

आक्सी-अपचयन अभिक्रियाओं के ऊपर दिये गये उदाहरणों में परमाणुओं तथा एक परमाणुक आयनों का अन्तरा-परिवर्तन पाया जाता है । किन्तु सुभीते के लिये इलेक्ट्रान-स्थानान्तरण के विचार को इस प्रकार से विस्तीर्ण किया जा सकता है कि समस्त पदार्थों के साथ व्यवहृत हो सके । इसकी पूर्ति **आक्सीकरण संख्या** की विचारधारा के सरल सूत्रपात से की गई है।

उदाहरणार्थ, परमैंगनेट आयन के अपचयन को लें । पोटैसियम परमैंगनेट, $KMnO_4$ एक नीललोहित क्रिस्टलीय पदार्थ है जो जल में विलेय है और गुलाबी (मैजेंटा) रंग का विलयन उत्पन्न करता है। यह एक प्रबल आक्सीकारक है और कभी कभी जंगलों में जल के रोगाणुनाशन के लिये प्रयुक्त होता है (यह जीवाणुओं का आक्सीकरण कर देता है) । पोटैशियम परमैंगनेट विलयन में मैजेंटा रंग के परमैंगनेट आयन, MnO_4^- होते हैं । क्षार की उपस्थिति में यह आयन मैंगनेट आयन में सरलतापूर्वक अपचित हो जाता है जिसका रंग हरा होता है । यह अपचयन विद्युत् अपघटन द्वारा हो सकता है । तब इलेक्ट्रान कैथोड से परमैंगनेट आयन में स्थानान्तरित हो जाते हैं और मैंगनेट आयन उत्पन्न होता है :

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{--}$$

स्पष्ट है कि इस इलेक्ट्रान अभिक्रिया में परमैंगनेट आयन कैथोड से इलेक्ट्रान प्राप्त करके स्वतः कैथोड द्वारा अपचित होकर आक्सीकारक का काम करता है। यदि हमें परमैंगनेट आयन तथा मैंगनेट आयन की इलेक्ट्रानीय संरचना के सम्बन्ध में पर्याप्त जानकारी होती तो हम यह कह सकते थे कि समावेशित इलेक्ट्रान किस परमाणु विशेष से संलग्न हो गया है । वास्तव में, ऐसा करना सुविधाजनक है—हम यह कहते हैं कि समावेशित इलेक्ट्रान मैंगनीज़ परमाणु से संलग्न होकर उसे अपचित कर देता है, यहाँ परमैंगनेट आयन के मैंगनेट आयन में परिवर्तित होने पर परमैंगनेट आयन की आक्सिजन में कोई परिवर्तन नहीं होता । हम यह कहते हैं कि मैंगनीज की आक्सीकरण संख्या +7 से +6 हो गई है जबकि आक्सिजन की आक्सीकरण संख्या −2 पर अपरिवर्तित रही है।

किसी परमाणु की **आक्सीकरण संख्या** वह संख्या है जो किसी यौगिक में किसी एक प्रकार से परमाणुओं के लिये इलेक्ट्रान निर्धारित कर देने पर परमाणु में विद्युत् आवेश को प्रदर्शित करती है।

इलेक्ट्रानों का निर्धारण स्वेच्छ सा है किन्तु नीचे वर्णित विधि उपयोगी होगी क्योंकि इसके द्वारा किसी यौगिक में तत्वों की संयोजकताओं के सम्बन्ध में उसकी इलेक्ट्रानीय संरचना को विस्तारपूर्वक जाने बिना एक सरल नियम बनाया जा सकता है और इसे आक्सी-

अपचयन अभिक्रियाओं के समीकरणों के संतुलन के लिये आधार के रूप में प्रयुक्त किया जा सकता है।

सामान्य नियमों के व्यवहार से किसी पदार्थ के प्रत्येक परमाणु को एक आक्सीकरण संख्या प्रदान की जाती है। ये नियम सरल होते हुये भी द्विधामूलक है। यद्यपि इनका व्यवहार सरल रीति से होता है किन्तु कभी कभी आणविक संरचना सम्बन्धी पर्याप्त रासायनिक अर्न्तदृष्टि तथा ज्ञान की आवश्यकता पड़ती है। ये नियम निम्न हैं :

1. किसी आयनिक पदार्थ में एक एक-परमाणुक आयन की आक्सीकरण संख्या उसके विद्युत् आवेश के तुल्य होती है।

2. प्राथमिक पदार्थ के एक परमाणु की आक्सीकरण संख्या शून्य होती है।

3. ज्ञात संरचना वाले सहसंयोजक यौगिक में प्रत्येक परमाणु की आक्सीकरण संख्या अणु में अवशिष्ट आवेश के तुल्य होती है यदि दो परमाणु जो इलेक्ट्रान-युग्म के सहचारी हैं उनमें से जो अधिक विद्युत् ऋणात्मक है उसके सहचरित इलेक्ट्रान युग्म निश्चित हो चुके हों। एक ही तत्व के दो परमाणुओं द्वारा सहचरित एक इलेक्ट्रान-युग्म सामान्यत: दोनों के मध्य खंडित हो जाता है।

4. अनिश्चित संरचना वाले यौगिक में में किसी एक तत्व की आक्सीकरण संख्या यौगिकों मे अन्य तत्वों को उपयुक्त आक्सीकरण संख्यायें प्रदान करके परिकलित की जा सकती है।

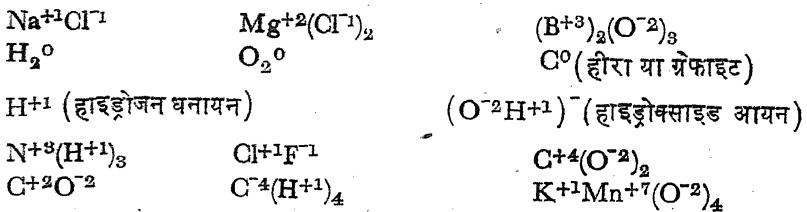
प्रथम तीन नियमों का प्रयोग निम्न उदाहरणों के माध्यम से स्पष्ट किया गया है। प्रत्येक परमाणु के संकेत के ऊपर लिखी हुई संख्या उस परमाणु की आक्सीकरण संख्या है।

$Na^{+1}Cl^{-1}$ $Mg^{+2}(Cl^{-1})_2$ $(B^{+3})_2(O^{-2})_3$

$H_2{}^0$ $O_2{}^0$ C^0 (हीरा या ग्रेफाइट)

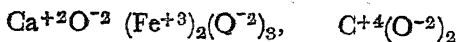
H^{+1} (हाइड्रोजन धनायन) $(O^{-2}H^{+1})^-$ (हाइड्रोक्साइड आयन)

$N^{+3}(H^{+1})_3$ $Cl^{+1}F^{-1}$ $C^{+4}(O^{-2})_2$

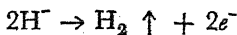
$C^{+2}O^{-2}$ $C^{-4}(H^{+1})_4$ $K^{+1}Mn^{+7}(O^{-2})_4$

तथा अन्य·······।

सबसे अधिक विद्युत्ऋणात्मक तत्व, फ्लुओरीन की आक्सीकरण संख्या अन्य तत्वों के साथ बने सभी यौगिकों में -1 है।

विद्युत्ऋणात्मकता में फ्लुओरीन के बाद आक्सिजन ही का दूसरा स्थान है और इसके यौगिकों में सामान्यत: इसकी आक्सीकरण संख्या -2 होती है। इसके उदाहरण

$$Ca^{+2}O^{-2} \quad (Fe^{+3})_2(O^{-2})_3, \qquad C^{+4}(O^{-2})_2$$

हैं। आक्सिजन फ्लुओराइड OF_2 इसका अपवाद है। इस यौगिक में आक्सिजन एक ऐसे तत्व से संयुक्त है जो इससे अधिक विद्युत्ऋणात्मक है और इसमें आक्सिजन की आक्सीकरण संख्या $+2$ है। एक अनुभाग के बाद वर्णित परऑक्साइड भी इसके अपवाद स्वरूप हैं—इन यौगिकों में आक्सिजन की आक्सीकरण संख्या -2 है।

अधातुओं से बन्धित हाइड्रोजन की आक्सीकरण संख्या +1 है जैसे कि $(H^{+1})_2 O^{-}_2$, $(H^{+1})_2 S^{-2}$, $H^{+1}Cl^{-}$ इत्यादि में। धातुओं के साथ बने यौगिकों मे, जैसे कि $Li^{+1}H^{-1}$ में, इसकी आक्सीकरण संख्या −1 है जो ऋणात्मक हाइड्रोजन की इलेक्ट्रानीय संरचना $H:^{-1}$ के अनुरूप है जिसमें K कोश परिपूर्ण है (हीलयम संरचना है)। संगलित क्षारीय हाइड्राइड के विद्युत्अपघटन से ऐनोड पर निम्न समीकरण के अनुसार हाइड्रोजन उन्मुक्त होती है।

$$2H^{-} \rightarrow H_2 \uparrow + 2e^{-}$$

तत्वों की आक्सीकरण संख्याओं के मान

कुछ तत्वों का आचरण उनके यौगिकों में अत्यन्त संयत होता है जिससे कि वे केवल एक मानक आक्सीकरण संख्या ही धारण करते हैं जबकि अन्य तत्व अत्यन्त परिवर्तनशील हैं।

आवर्त सारणी के प्रथम तीन समूहों के तत्वों की सामान्य आक्सीकरण संख्यायें एकाध अपवादों को छोड़कर समस्त यौगिकों में क्रमशः +1,+2 तथा +3 हैं। इन तत्वों के आक्सीकरण-अपचयन प्रक्रम में केवल प्राथमिक पदार्थों तथा उनके आयनों का अन्तरा-परिवर्तन होता है।

बाद के अध्यायों से यह ज्ञात होगा कि आवर्त सारणी के 5,6 तथा 7 समूह की **अधातुयें** विविध आक्सीकरण संख्यायें प्रदर्शित करती हैं जो सामान्यतः 8 तक विस्तीर्ण हैं और प्रमुख प्रमुख संख्याओं के मध्य 2 का अन्तर होता है। इस प्रकार हैलोजेनों (फ्लुओरीन को छोड़कर जिसकी आक्सीकरण संख्यायें केवल 0 तथा −1 हैं) की आक्सीकरण संख्याएँ −1 से +7 तक की सीमा में होती हैं जिनमें से मध्य के महत्वपूर्ण मान +1, +3 तथा +5 हैं। आक्सिजन के सगोत्रियों की आक्सीकरण संख्यायें −2 से +6 तक होती हैं और नाइट्रोजन तथा उसके सगोत्रियों की −3 से +5 तक।

संक्रमण-तत्वों में से प्रत्येक की कई आक्सीकरण संख्याएँ होती हैं। जैसे, लोह यौगिकों की एक श्रेणी में उसकी आक्सीकरण संख्या +2 (फेरस यौगिकों में) और दूसरी श्रेणी में आक्सीकरण संख्या +3 (फेरिक यौगिकों में) है। क्रोमियम की प्रमुख आक्सीकरण संख्यायें +3 तथा +6 हैं और मैंगनीज की +2 तथा +7। यदि संक्रमण तत्वों की आक्सीकरण अवस्थाओं के लिए कोई सरल एवं विश्वसनीय सिद्धान्त निकाला जा सके तो रसायन के लिये बड़े महत्व की बात सिद्ध हो किन्तु अभी तक यह सम्भव नहीं हो पाया।

अभ्यास

12.3 इसकी पुष्टि कीजिए कि परमैंगनेट आयन, MnO^{-}_4 में मैंगनीज की आक्सीकरण संख्या +7 है और मैंगनेट आयन, MnO^{--}_4 में +6।

12.4 हाइड्रोजन सल्फाइड, H_2S में गंधक (S) की आक्सीकरण संख्या कितनी है? तात्विक गंधक S_8, सल्फर डाइ आक्साइड SO_2, सल्फयूरिक अम्ल, H_2SO_4, तथा सल्फेट आयन SO_4^{--} में गंधक की आक्सीकरण संख्यायें क्या हैं?

12.5 प्राथमिक पदार्थ में मैंगनीज की आक्सीकरण संख्या कितनी है? मैंगनस क्लोराइड $MnCl_2.4H_2O$ तथा मैंगनीज डाइ आक्साइड, MnO_2, में ये संख्यायें कितनी हैं?

12-3 आक्सीकरण संख्या तथा रासायनिक नाम तंत्र

किसी तत्व के यौगिकों का प्रमुख वर्गीकरण इसकी आक्सीकरण दशा के आधार पर किया जाता है। इस पुस्तक के अगले अध्यायों में तत्वों या तत्वों के समूह द्वारा निर्मित यौगिकों की विवेचना करते समय हम इन यौगिकों के द्वारा प्रदर्शित आक्सीकरण दशाओं से ही उन्हें प्रारम्भ करेंगे। समान आक्सीकरण दशा वाले प्रमुख तत्व को प्रदर्शित करते हुए यौगिकों को वर्गों में समूहीकृत किया जाता है। उदाहरणार्थ, अध्याय 27 में लोह यौगिकों की विवेचना करते समय उन्हें दो वर्गों में विभाजित किया गया है जो लोह यौगिकों को क्रमश: +2 तथा +3 आक्सीकरण अवस्थाओं में प्रदर्शित करते हैं।

धातुओं के यौगिकों का नामतंत्र भी उनकी आक्सीकरण दशाओं पर आधारित है। इस समय प्रमुख दो नामतंत्र प्रयोग में आते हैं। इन दो प्रकार के नामतंत्रों को हम $FeCl_2$ तथा $FeCl_3$ यौगिकों के उदाहरण लेकर स्पष्ट कर सकते हैं। पुरानी प्राणाली में दो महत्वपूर्ण आक्सीकरण दशाओं में निम्नतर अवस्था वाले धातु-यौगिक को धातु के नाम (प्राय: लैटिन नाम) के साथ **–अस** प्रत्यय लगाते हैं। अत: +2 आक्सीकरण दशा के लोह के लवण **फेरस** लवण होंगे और इस प्रकार से $FeCl_2$ को फेरस क्लोराइड कहेंगे। उच्चतर आक्सीकरण दशा के धातु-यौगिकों को **–इक** प्रत्यय लगाकर पुकारा जाता है। +3 आक्सीकरण दशा वाले लोह के यौगिकों को **फेरिक** लवण कहते हैं, फलत: $FeCl_3$ फेरिक क्लोराइड है।

–अस तथा **-इक** प्रत्ययों से यह नहीं पता चलता कि आक्सीकरण दशायें क्या हैं। ताम्र यौगिकों में (यथा, CuCl तथा $CuCl_2$ में) से जिनमें ताम्र की आक्सीकरण संख्या +1 होती है, वे क्यूप्रस यौगिक कहलाते हैं और जिनकी आक्सीकरण संख्या +2, वे क्यूप्रिक यौगिक कहलाते हैं।

सन् 1940 में "इंटरनेशनल यूनियन आफ कैमिस्ट्री"* की कमेटी (अन्तर्राष्ट्रीय रसायन संघ की समिति) ने अकार्बनिक यौगिकों के नामकरण की एक नवीन प्राणली की रूपरेखा प्रस्तुत की। इस प्रणाली के अनुसार धातु की आक्सीकरण संख्या को धातु के नाम के पश्चात् रोमन अंकों में कोष्ठकों में रखकर प्रदर्शित किया जाता है (धातुओं के लैटिन नाम न रखकर अंग्रेजी नाम रखे जाते हैं)। जैसे कि $FeCl_2$ को लोह (II) क्लोराइड तथा $FeCl_3$ को लोह (III) क्लोराइड नाम प्रदान किया जाता है। इन नामों को पढ़ते समय धातु के नाम के पश्चात् अंक पढ़ा जाता है, जैसे कि लोह (II) क्लोराइड को "**लोह दो क्लोराइड**" पढ़ा जाता है।

यदि धातु केवल एक प्रकार के यौगिक बनाती है तो यौगिक का नाम लेते समय धातु की आक्सीकरण संख्या देने की कोई आवश्यकता नहीं होती। $BaCl_2$ यौगिक को बैरियम (II) क्लोराइड न कहकर बैरियम क्लोराइड ही कहा जाता है क्योंकि बैरियम वे ही यौगिक बनाता है जिनमें इसकी आक्सीकरण संख्या +2 है। और, यदि एक ही आक्सीकरण दशा अनेक यौगिकों में होती है और दूसरी केवल कुछ यौगिकों में तो प्रमुख श्रेणी के यौगिकों की आक्सीकरण अवस्था का उल्लेख करने की कोई आवश्यकता नहीं होती। यथा, 2 आक्सीकरण संख्या के ताम्र यौगिकों की संख्या +1 आक्सीकरण संख्या वालों की अपेक्षा अधिक है अत: $CuCl_2$ को केवल ताम्र क्लोराइड कहा जाता है जब कि CuCl को ताम्र (I) क्लोराइड कहा जावेगा।

*यह प्रणाली जर्नल आफ अमेरिकन केमिकल सोसाइटी, 1949, 63, 889 में वर्णित है।

इस पुस्तक के अगले अध्यायों में सामान्यतः हम नामकरण की इस नवीन प्रणाली को ही अपनावेंगें। सुविधानुसार केवल निम्न सामान्य धातुओं के पुराने नामों का प्रयोग करेंगे।

लोह	:	+ 2, फेरस ,	+ 3 फेरिक
ताम्र	:	+ 1 क्यूप्रस	+ 2 क्यूप्रिक (या ताम्र)
पारद	:	+ 1 मरक्यूरस	+ 2 मरक्यूरिक
वंग (टिन)	:	+ 2 स्टैनस	+ 4 स्टैनिक

उपधातुओं एवं अधातुओं के यौगिकों के नामों में विभिन्न प्रकार के परमाणुओं की संख्याओं को उपसर्गों के द्वारा सूचित किया जाता है, जैसा कि अध्याय 6 में वर्णित हैं। उदाहरणार्थ PCl_3 तथा PCl_5 यौगिकों को क्रमशः फास्फोरस ट्राइक्लोराइड तथा फास्फोरस पेंटाक्लोराइड कहा जाता है।

12–4 आक्सी–अपचयन अभिक्रियाओं के समीकरणों का संतुलन

पिछले अनुभाग में हमने आक्सीकरण संख्याओं का प्रमुख उपयोग आक्सी-अपचयन अभिक्रियाओं के समीकरण-लेखन में किया था।

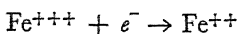
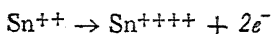
आक्सी-अपचयन अभिक्रिया के समीकरण लेखन में पहला चरण ठीक वैसा ही होगा जो किसी अन्य रासायनिक अभिक्रिया के लिये—आश्वस्त हो लीजिये कि आप यह **जानते हैं कि कौन कौन से अभिकारक हैं और अभिक्रियाफल क्या है ?**

प्रयोगशाला या प्रकृति में अभिक्रियाओं के अध्ययन के फलस्वरूप रसायनज्ञ यह जानता रहता है कि कौन से अभिकारक और कौन अभिक्रियाफल हैं अथवा शोधपत्रों एवं ग्रंथों के अध्ययन से वह यह ज्ञात करता है कि दूसरे रसायनज्ञ इन अभिक्रियाओं के सम्बन्ध मे क्या जानते हैं। निस्संदेह कभी कभी रासायनिक सिद्धान्त के ज्ञान से की जाने वाली अभिक्रिया के स्वभाव को पूर्वसूचित करने में सहायता मिलती है।

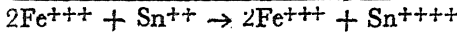
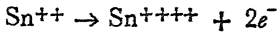
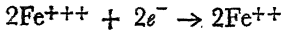
दूसरा चरण है अभिक्रिया के लिए समीकरण का सन्तुलन। प्रायः आक्सी-अपचयन अभिक्रियाओं के समीकरण को सन्तुलित करते समय पृथक् पृथक् इलेक्ट्रान अभिक्रियायें (जिस प्रकार से वे एक विद्युत्अपघटनी सेल में घटित होती हैं) लिखना और फिर उनका योग करके इलेक्ट्रानों को निरस्त कर देना ठीक होता है। उदाहरणार्थ, फेरिक आयन, Fe^{+++} स्टैनस आयन, Sn^{++} को स्टैनिक आयन, Sn^{++++} में आक्सीकृत करता है अर्थात् द्विधनात्मक दशा से चतुःधनात्मक दशा में आक्सीकृत करता है और फेरिक आयन स्वयं फेरस आयन Fe^{++} में अपचित हो जाता है। दोनों इलेक्ट्रान अभिक्रियायें इस प्रकार हैं :

$$Fe^{+++} + e^- \rightarrow Fe^{++}$$

तथा

$$Sn^{++} \rightarrow Sn^{++++} + 2e^-$$

ध्यान दें कि इनमें से प्रत्येक समीकरण में विद्युत् आवेश में संरक्षण पाया जाता है और परमाणुओं में भी।

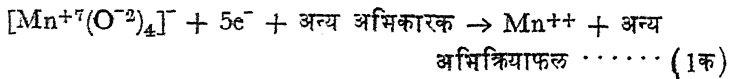
इन दोनों समीकरणों को जोड़ने के पूर्व प्रथम समीकरण में द्वितीय समीकरण के दोनों इलेक्ट्रानों का उपयोग करने के लिये 2 से गुणा करना होगा तभी दोनों समीकरणों को जोड़ा जा सकता है :

$$2Fe^{+++} + 2e^{-} \rightarrow 2Fe^{++}$$
$$Sn^{++} \rightarrow Sn^{++++} + 2e^{-}$$
$$\overline{2Fe^{+++} + Sn^{++} \rightarrow 2Fe^{+++} + Sn^{++++}}$$

इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं पर विचार करते समय यह देखा जा चुका है कि एक स्टैनस आयन को आक्सीकृत करने के के लिए दो फेरिक आयनों की आवश्यकता होती है क्योंकि फेरिक आयन के अपचयन में केवल एक इलेक्ट्रान की आवश्यकता पड़ती है जबकि स्टैनस आयन के आक्सीकरण में दो इलेक्ट्रान निष्कासित होते हैं।

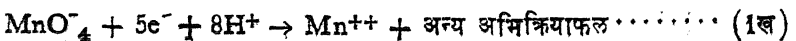
नीचे दिये गये उदाहरण में इससे अधिक जटिल समीकरण को सन्तुलित करने की विधि दी जा रही है ।

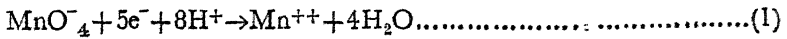
उदाहरण 1: यदि पोटैसियम परमैंगनेट $KMnO_4$ को जल में विलयित करके इसमें कोई फेरस लवण, जैसे कि फेरस सल्फेट, $FeSO_4$ विलयन जिसमें कुछ सल्फ्यूरिक अम्ल मिला हो, डाल दिया जाय तो परमैंगनेट आयन मैंगनीज (II) आयन, Mn^{++} में अपचित हो जाता है और फेरस आयन फेरिक आयन में आक्सीकृत हो जाता है। इस अभिक्रिया के लिए समीकरण लिखिए।

हल: परमैंगनेट आयन, MnO^{-}_4 में मैंगनीज की आक्सीकरण संख्या +7 है। मैंगनीज (II) आयन, Mn^{++} में मैंगनीज की आक्सीकरण संख्या +2 है। अतः परमैंगनेट आयन से मैंगनीज (II) आयन तक अपचयन में 5 इलेक्ट्रान व्यवहृत होते हैं। फलतः इलेक्ट्रान अभिक्रिया इस प्रकार हैं :

$[Mn^{+7}(O^{-2})_4]^{-} + 5e^{-} +$ अन्य अभिकारक $\rightarrow Mn^{++} +$ अन्य अभिक्रियाफल ······ (1क)

जलीय विलयन में अभिक्रिया होने पर जल, हाइड्रोजन, आयन तथा हाइड्रोक्साइड आयन भी अभिकारक या अभिक्रियाफल के रूप में इस क्रिया में भाग ले सकते हैं। उदाहरणार्थ, अम्लीय विलयन में हाइड्रोजन आयन अभिकारक भी हो सकता है और अभिक्रियाफल भी। इसी प्रकार एक ही अभिक्रिया में जल भी अभिकारक या अभिक्रियाफल हो सकता है। अम्लीय विलयन में हाइड्रोक्साइड आयन की निम्न सान्द्रता ही वर्तमान रह सकती है अतः अभिक्रिया में वे शायद ही भाग ले सकें। अतः विचाराधीन अभिक्रिया में केवल जल तथा हाइड्रोजन आयन भाग ले सकते हैं।

समीकरण (1क) वैद्युततः सन्तुलित नहीं है। इसमें बाईं ओर 6 ऋणात्मक आवेश हैं और दाईं ओर 2 धनात्मक आवेश। इस अभिक्रिया में भाग ले सकने वाला आयन केवल हाइड्रोजन आयन, H^+ है। विद्युत् आवेश का संरक्षण प्रदर्शित करने के लिए 8 हाइड्रोजन आयनों की आवश्यकता होगी। अतः इस विधि में द्वितीय चरण के रूप में हम निम्न समीकरण प्राप्त करते हैं।

$MnO^{-}_4 + 5e^{-} + 8H^{+} \rightarrow Mn^{++} +$ अन्य अभिक्रियाफल ········ (1ख)

इस समीकरण में आक्सिजन तथा हाइड्रोजन दाईं ओर न होकर बाईं ओर हैं अतः परमाणुओं का संरक्षण संतुष्ट करने के लिए अन्य अभिक्रियाफलों के रूप में, $4H_2O$ लिखना होगा।

$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{++} + 4H_2O$ ....(1)

अब हम इस समीकरण को तीन बातों के लिए दोहरावेंगे : (1) आक्सीकरण संख्या में उचित परिवर्तन (परमैंगनेट आयन में Mn^{+7} से मैंगनीज(II) आयन, Mn^{+2} में परिवर्तन होने से मैंगनीज की आक्सीकरण संख्या में –5 के परिवर्तन के अनुसार 5 इलेक्ट्रान प्रयुक्त होते हैं)

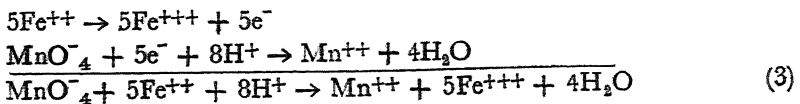
(2) विद्युत् आवेश का संरक्षण (–1–5+8 से +2) तथा
(3) परमाणुओं का संरक्षण।

इसके पश्चात् आप आश्वस्त हो लें कि यह ठीक है। अब फेरस आयन से फेरिक आयन में आक्सीकरण के लिए निम्न इलेक्ट्रान अभिक्रिया लिख सकते हैं :—

$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + e^-$ (2)

इस समीकरण में तीनों बातों की पुष्टि हो जाती है।

आक्सी-अपचयन अभिक्रिया का समीकरण दोनों इलेक्ट्रान अभिक्रियाओं को इस प्रकार मिलाने से प्राप्त होता है कि एक में उन्मुक्त हुए इलेक्ट्रान दूसरे में प्रयुक्त हो जायँ। हम देखते हैं कि ऐसा करने के लिए समीकरण (2) में 5 से गुणा करके उसे समीकरण 1 के साथ जोड़ना होगा:—

$5Fe^{++} \rightarrow 5Fe^{+++} + 5e^-$
$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{++} + 4H_2O$
$MnO_4^- + 5Fe^{++} + 8H^+ \rightarrow Mn^{++} + 5Fe^{+++} + 4H_2O$ (3)

इस अन्तिम समीकरण को भी उपर्युक्त तीनों बातों के लिए दोहरा लेना ठीक होगा जिससे यह निश्चित हो जाय कि कोई त्रुटि तो नहीं रह गई।

1. **आक्सीकरण संख्या में परिवर्तन :** Mn^{+7} से Mn^{+2} में –5 का परिवर्तन
   $5Fe^{++}$ से 5 Fe^{+++} में +5 का परिवर्तन

2. **विद्युत् आवेश का संरक्षण :** बाईं ओर –1+10+8 = +17
   दाईं ओर +2 +15 = +17

3. **परमाणुओं का संरक्षण :** बाईं ओर 1Mn, 4O, 5Fe तथा 8H
   दाईं ओर 1 Mn, 5Fe, 8H तथा 4O

इस समग्र क्रिया को करने की सदैव आवश्यकता नहीं रहती है। कभी कभी कोई कोई समीकरण इतना सरल होता है कि उसे तुरन्त लिखा जा सकता है और देख करके ही उसकी पुष्टि की जा सकती है। इसका एक अन्य उदाहरण क्लोरीन द्वारा आयोडाइड आयन का आक्सीकरण है :—

$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$

अभ्यास

12.6 ऐल्यूमिनियम तथा फ्लुओराइड की अभिक्रिया द्वारा ऐल्यूमिनियम फ्लुओराइड बनने के समीकरण को संतुलित कीजिए। पहले इलेक्ट्रान अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए और फिर सम्पूर्ण अभिक्रिया का समीकरण दीजिए।

12.7 जलीय विलयन में धात्विक जिंक के द्वारा फेरिक आयन Fe^{+++} फेरस आयन Fe^{++} में अपचित हो जाता है और जिंक स्वयं भी जिंक आयन Zn^{++} में आक्सीकृत हो जाता है। इलेक्ट्रान अभिक्रियाओं तथा सम्पूर्ण-अभिक्रिया के समीकरण लिखिए।

12.8 किन्हीं अवस्थाओं में रजत नाइट्रिक अम्ल HNO_3 में विलयित होकर रजत आयन, Ag^+ तथा नाइट्रिक आक्साइड गैस NO बनाता है।

(क) नाइट्रिक अम्ल में नाइट्रोजन की आक्सीकरण-संख्या कितनी है? और नाइट्रिक आक्साइड में कितनी है?

(ख) निम्नांकित समीकरणों को इलेक्ट्रान अभिक्रियाओं तथा सम्पूर्ण-अभिक्रिया के लिए सन्तुलित कीजिए :—

$$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$$
$$H^+ + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO$$
$$Ag^+ + H^+ + HNO_3 \rightarrow Ag^+ + H_2O + NO$$

12-5 उदाहरण के रूप में हाइड्रोजन परआक्साइड की अभिक्रियायें

हाइड्रोजन परआक्साइड का निर्माण, गुणधर्म तथा संरचना

जब बेरियम आक्साइड, BaO को वायु की धारा में मन्द लाल उष्णता तक गरम किया जाता है तो इससे आक्सिजन संयुक्त हो जाती है और इसी प्रकार का एक यौगिक, बेरियम परऑक्साइड, BaO_2 बनता है :—

$$2BaO + O_2 \rightarrow 2BaO_2$$

इस लवण में परऑक्साइड आयन, O_2^{--} होता है जिसकी इलेक्ट्रानीय संरचना

$$\left[:\ddot{O}-\ddot{O}:\right]^{--}$$

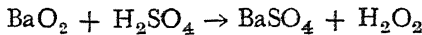
इसमें दो आक्सिजन परमाणुओं के मध्य एक एकाकी सहसंयोजक बन्ध है। परआक्साइड आयन तथा परआक्साइडों में आक्सिजन की आक्सीकरण संख्या −1 है। ये पदार्थ मुक्त आक्सिजन (O_2 में आक्सिजन, की आक्सीकरण संख्या 0 है) तथा आक्साइडों (O^{-2}) की माध्यमिक आक्सीकरण दशा प्रदर्शित करते हैं।

परआक्साइड विलयन के विद्युत् अपघटन द्वारा दो ग्राम अणु (मोल) इलेक्ट्रानों से एनोड पर एक ग्रामअणु (मोल) आक्सिजन मुक्त होती है। ऐनोड अभिक्रिया इस प्रकार है :

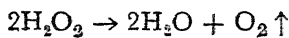
$$O_2^{--} \rightarrow O_2 \uparrow + 2e^-$$

परआक्साइडों तथा डाइ आक्साइडों में प्रभेद करते समय ध्यान रखना चाहिए कि परऑक्साइडों में दो आक्सिजन परमाणुओं के मध्य केवल एक एकाकी सहसंयोंजक बन्ध होता है। यथा BaO_2 एक परऑक्साइड है जिसमें Ba^{++} तथा $:\ddot{O}-\ddot{O}:$ हैं और TiO_2 टाइटैनियम डाइ आक्साइड एक डाइ आक्साइड है जिसमें Ti^{++++} तथा दो आक्सिजन आयन O^{--} हैं। सामान्यतः अम्ल से अभिकृत होने पर परआक्साइड से हाइड्रोजन परऑक्साइड मुक्त होती है किन्तु डाइ आक्साइड से नहीं।

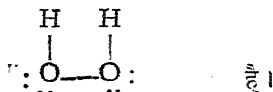
बेरियम परआक्साइड को सल्फ्यूरिक अम्ल अथवा फास्फोरिक अम्ल से उपचारित करने तथा आसवित* करने पर हाइड्रोजन परआक्साइड H_2O_2 प्राप्त होता है।

$$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2$$

विशुद्ध हाइड्रोजन परऑक्साइड एक रंगविहीन, चाशनी तुल्य द्रव है जिसका घनत्व 1.47 ग्रा०/सिमी०^3, गलनांक $-1.7°$ से० तथा क्वथनांक $151°$ से० है। यह एक प्रबल आक्सीकारक है जो कार्बनिक पदार्थों का तत्काल आक्सीकरण कर देता है। इसके उपयोग इसकी आक्सीकरण शक्ति पर प्रमुख रूप से निर्भर करते हैं।

व्यापारिक हाइड्रोजन परऑक्साइड जलीय विलयन के रूप में होता है जिसमें कभी कभी अल्प मात्रा में फास्फेट आयन जैसा कोई स्थायीकारी मिला होता है, जिससे इसकी जल तथा आक्सिजन में अपघटित होने की गति मन्द पड़ जाती हैं। यह अभिक्रिया इस प्रकार है :

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$$

रोगाणुरोधक के रूप में चिकित्सा में उपयोग के लिए हाइड्रोजन परऑक्साइड का 3% विलयन (जिसमें 3 ग्रा० प्रति 100 ग्राम होता है) अथवा केश विरंजन के लिए 6% विलयन काम में लाया जाता है। रासायनिक उद्योगों में 30% तथा आजकल 85% विलयन काम में लाया जाता है। 85% विलयन (प्रायः विशुद्ध हाइड्रोजन परऑक्साइड) का कुछ उपयोग राकेटों (क्षेपास्त्रों) में ईंधन जलाने के लिये आक्सीकारक के रूप में तथा पनडुब्बियों के प्रणोदन में होता है।

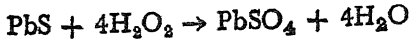
हाइड्रोजन परऑक्साइड अणु की संरचना

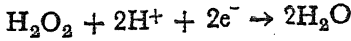
$$\begin{array}{cc} H & H \\ | & | \\ :\underset{\cdot\cdot}{O} - & \underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}$$ है।

आक्सीकारक के रूप में हाइड्रोजन परआक्साइड

हाइड्रोजन परआक्साइड को आक्सीकरण शक्ति के कारण ही इसे केशों तथा अन्य पदार्थों के विरंजन के लिए प्रयुक्त करते हैं और इसी के कारण रोगाणुरोधक के रूप में यह इतना प्रभावकारी है। जो तैल चित्र रंगलेप में श्वेत सीस (जो सीस का हाइड्रोक्साइड कर्बोनेट है) होने से अब काले रंग के सीससल्फाइड, PbS बनने के कारण दूसरा रंग धारण कर चुके हैं उन्हे हाइड्रोजन परऑक्साइड से धोकर विरंजित किया जा सकता है। जो अभिक्रिया

*औद्योगिक विधि में कार्बनिक पदार्थ का प्रयोग किया जाता है।

घटित होती है वह सीस सल्फाइड का सीस-सल्फेट में आक्सीकरण है (जो श्वेत होता है)।

$$PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

अम्लीय विलयन में हाइड्रोजन परऑक्साइड के अपचयन की इलेक्ट्रान अभिक्रिया इस प्रकार है :—

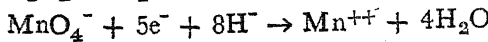
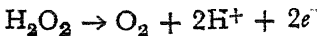
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$$

इसमें दो इलेक्ट्रानों की आवश्यकता होती है क्योंकि H_2O_2 अणु के दोनों आक्सिजन परमाणुओं में से प्रत्येक की आक्सीकरण संख्या –1 से बदलकर –2 हो जाती है।

अपचायक के रूप में हाइड्रोजन परऑक्साइड

आक्सिजन की आक्सीकरण संख्या –1 से 0 हो जाने तथा आण्विक आक्सिजन की मुक्ति से हाइड्रोजन परऑक्साइड एक अपचायक का कार्य कर सकता है।

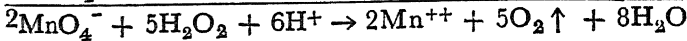
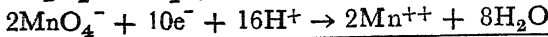
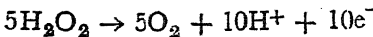
उदाहरणार्थ इस प्रकार की सक्रियता पोटैसियम परमैंगनेट के अम्लीय विलयन में हाइड्रोजन परऑक्साइड मिलाने से देखी जाती है। परमैंगनेट आयन, MnO_4^- मैंगनीज (II) आयन, Mn^{++} में अपचित हो जाता है और मुक्त आक्सिजन उन्मुक्त होती है। इलेक्ट्रान अभिक्रियायें इस प्रकार हैं :

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^- \rightarrow Mn^{++} + 4H_2O$$

अथवा इलेक्ट्रानों के सन्तुलित करने के लिए उपयुक्त गुणांक के सहित

$$5H_2O_2 \rightarrow 5O_2 + 10H^+ + 10e^-$$

$$2MnO_4^- + 10e^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{++} + 8H_2O$$

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{++} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

हाइड्रोजन परऑक्साइड क्षारीय पोटैसियम परमैंगनेट विलयन को भी अपचित करके मैंगनीज डाइ आक्साइड का अवक्षेप MnO_2 बनाता है :–

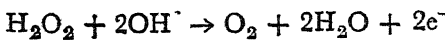
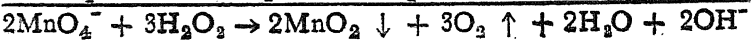
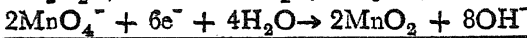
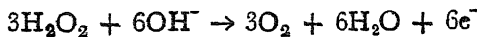
$$H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 2e^-$$

$$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

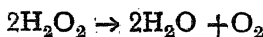
अथवा

$$3H_2O_2 + 6OH^- \rightarrow 3O_2 + 6H_2O + 6e^-$$

$$2MnO_4^- + 6e^- + 4H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 8OH^-$$

$$2MnO_4^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 2H_2O + 2OH^-$$

हाइड्रोजन परऑक्साइड का स्वतः आक्सीकरण

जब हाइड्रोजन परऑक्साइड का विघटन निम्न अभिक्रिया के रूप में होता है तो उसे एक स्वतः आक्सीकरण प्रक्रम (जिसे सामान्यतः स्वतः आक्सीकरण ही कहते हैं) कहते हैं जिसमें कोई पदार्थ साथ साथ आक्सीकारक तथा अपचायक के समान कार्य करता है। इसमें आधे आक्सिजन परमाणु O^{-2} में अपचित होते हैं (जल बनाते हुए) और आधे O° (मुक्त आक्सिजन) में आक्सीकृत हो जाते हैं।

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

रोचक बात यह है कि विशुद्ध हाइड्रोजन परआक्साइड तथा इसके विशुद्ध जलीय विलयनों में यह प्रक्रम अत्यन्त मन्द गति से घटित होता है। यह उत्प्रेरकों द्वारा त्वरित होता है, जैसे धूल के कणों तथा साधारण **ठोस**-सतहों पर **सक्रिय स्थलों** के कारण। यदि हाइड्रोजन परआक्साइड के विलयन में मैंगनीज डाइ आक्साइड जैसे उत्प्रेरकीय पदार्थ के कुछ कण डाल दिए जायँ तो तीव्रता से आक्सिजन मुक्त होती है। हाइड्रोजन परआक्साइड में मिलाये जाने वाले स्थायीकारी इन उत्प्रेरकों को निष्क्रिय बना देते हैं।

यहाँ यह स्मरण करा दिया जाय कि **उत्प्रेरक** वह पदार्थ है जो अपनी अनुपस्थिति की अपेक्षा उपस्थिति में रासायनिक अभिक्रिया को तीव्रगति से बढ़ने देता है किन्तु स्वयं उस अभिक्रिया द्वारा परिवर्तित नहीं होता। सम्भव है कि हाइड्रोजन परआक्साइड अपघटन करने वाला उत्प्रेरक हाइड्रोजन परआॅक्साइड अणुओं को अपनी सतह की ओर आकृष्ट करता हो और उन पर तनाव प्रयुक्त करता हो जिससे अणु अपघटित हो जाते हों। कोई भी स्थायीकारी उत्प्रेरक की सक्रिय सतह की ओर आकृष्ट होता है और उसमें दृढ़तापूर्वक बँध जाता है जिससे हाइड्रोजन परआक्साइड अणु इस भाग तक नहीं पहुँच पाते।

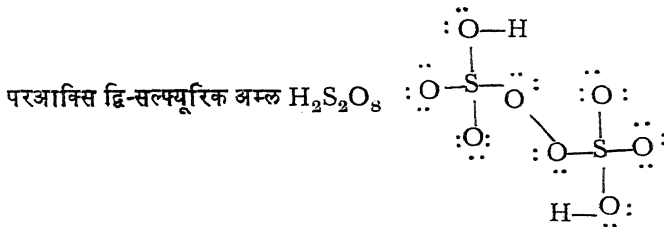
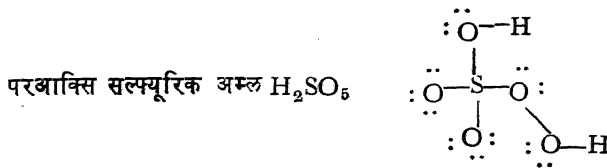
हाइड्रोजन परआक्साइड को अपघटित करने वाले सबसे प्रभावशाली उत्प्रेरक कतिपय जटिल कार्बनिक पदार्थ हैं जिनके अणु भार 100,000 या इससे अधिक होते हैं और जो पौदों तथा पशुओं के कोषों में पाये जाते हैं। ये पदार्थ, जिन्हें कैटेलेस (विशेष प्रकार का किण्वज) कहते हैं, परआक्साइडों को अघटित करने वाले जीवाणुओं में विशिष्ट कार्य करते हैं।

परआक्सि अम्ल जिन अम्लों में परआक्साइड समूह वर्तमान होता है वे **परआक्सि अम्ल** कहलाते हैं। इसके उदाहरण हैं:

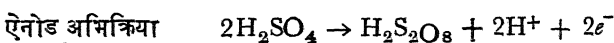
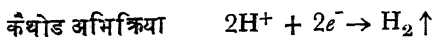
परआक्सि सल्फ्यूरिक अम्ल H_2SO_5

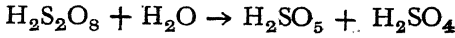
```
      :O—H
       |
  :O—S—O:
       |   \
      :O:  :O—H
```

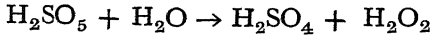
परआक्सि द्वि-सल्फ्यूरिक अम्ल $H_2S_2O_8$

```
      :O—H
       |
  :O—S—O:     :O:
       |   \      |
      :O:  :O—S—O:
                  |
               H—O:
```

जब मृदुल सान्द्र (50%) सल्फ्यूरिक अम्ल को विद्युत्अपघटित किया जाता है तो कैथोड पर हाइड्रोजन बनती है और ऐनोड पर परआक्सि सल्फ्यूरिक अम्ल:

कैथोड अभिक्रिया $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$

ऐनोड अभिक्रिया $2H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_8 + 2H^+ + 2e^-$

जब इस विलयन को गरम किया जाता है तो पर-सल्फ्यूरिक अम्ल बनता है :

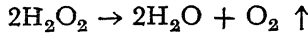
$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4$$

यदि विलयन को और अधिक ताप तक गरम किया जाय तो हाइड्रोजन परआक्साइड बनता है जिसे आसवन द्वारा पृथक् किया जा सकता है :

$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2O_2$$

यह विधि व्यापारिक रूप में 30% हाइड्रोजन परआक्साइड बनाने के काम आती है।

परआक्सि अम्ल तथा उनके लवण प्रबल आक्सीकारक हैं।

अभ्यास

12.9 यदि हाइड्रोजन परआक्साइड के अपघटन की सम्पूर्ण अभिक्रिया निम्न अभिक्रिया द्वारा प्रदर्शित की जाय तो

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \uparrow$$

(क) दो इलेक्ट्रान अभिक्रियाओं के लिए समीकरण लिखिए।

(ख) इसमें कौन सा आक्सीकारक है और कौन सा अपचायक ? कौन आक्सीकृत अभिक्रियाफल है और कौन अपचित अभिक्रिया फल है ?

(ग) आक्सीकरण संख्या में कौन कौन से परिवर्तन हुए हैं ?

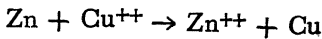
12.10 10 कि० ग्रा० (२२ पौंड) 34% हाइड्रोजन परआक्साइड के पूर्ण अपघटन द्वारा मानक अवस्थाओं में कितने लिटर आक्सिजन बनेगी ?

12-6 तत्वों की विद्युत्वाहक बल श्रेणी

यदि किसी एक धातु के टुकड़े को ऐसे विलयन में रखा जाय जिसमें दूसरे धात्विक तत्व के आयन वर्तमान हों तो प्रथम धातु विलयित हो सकती है और इसके आयनों से दूसरी धातु निक्षेपित हो सकती है। उदाहरणार्थ, ताम्र लवण के विलयन में यशद (जिंक) की एक पट्टी रखने पर जिंक विलयित होता रहता है और जिंक के ऊपर ताम्र की एक पतली तह

चित्र 12.3 जिंक द्वारा कापर (ताम्र) आयनों का विस्थापन।

निक्षेपित होती जाती है (चित्र 12.3)। इस रासायनिक अभिक्रिया में धात्विक जिंक द्वारा ताम्र आयन, Cu^{++} का अपचयन होता है।

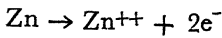
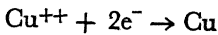
$$Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu$$

दूसरी ओर, जिंक लवण के विलयन में रखी हुई ताम्र की पट्टी तात्विक जिंक को निक्षेपित नहीं कर पाती।* इस प्रकार के तमाम प्रयोग किए गए हैं और यह ज्ञात किया गया है कि धात्विक तत्वों को अन्य धातुओं के आयनों को अपचित करने की शक्ति के अनुसार एक सारणी में वर्गीकृत किया जा सकता है। यह सारणी सारणी 12.1 के रूप में प्रस्तुत है।

सर्वाधिक अपचयन-शक्ति वाली धातु इस सूची के ऊपर है। यह अन्य समस्त धातुओं के आयनों को अपचित कर सकती है।

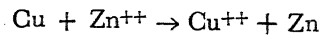
यह श्रेणी विद्युत्वाहक बल श्रेणी कहलाती है क्योंकि एक धातु द्वारा दूसरे के अपचयन होने की शक्ति एक विद्युत् सेल बनाकर उसके द्वारा उत्पन्न वोल्टता को ज्ञात करके मापी जा सकती है। (विद्युत्वाहक बल वोल्टता का ही पर्याय है)। इस तरह से चित्र 12.4 में प्रदर्शित सेल दो इलेक्ट्रोडों के मध्य की वोल्टता मापने के लिये प्रयुक्त किया जायगा। इन इलेक्ट्रोडों पर निम्न अभिक्रियायें होती हैं :—

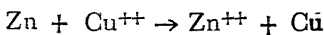
$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^-$$

तथा

$$Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$$

यह सेल लगभग 1.1 वोल्ट की वोल्टता उत्पन्न करता है जो सारणी में E_0 मानों के अन्तर के रूप में प्रदर्शित है। यही सेल अधिकतर व्यवहार में लाया जाता है। जब यह चित्र 12.5 की भाँति बना होता है तो इसे **गुरुत्व सेल** कहते हैं।

* यह कहना अक्षरशः सत्य न होगा कि किसी विलयन में जिंक ताम्र को प्रतिस्थापित कर सकता है किन्तु ताम्र जिंक को नहीं। यदि किसी ऐसे विलयन में जिसमें जिंक आयन तो प्रर्याप्त सान्द्रता में हो (माना कि 1 मोल/लीटर) किन्तु क्यूप्रिक आयन बिलकुल न हो, धात्विक ताम्र का एक टुकड़ा रखा जाय तो

$$Cu + Zn^{++} \rightarrow Cu^{++} + Zn$$

अभिक्रिया कुछ हद तक घटित होगी और ताम्र आयन की अल्प सान्द्रता उत्पन्न हो जाने पर रुक जावेगी। यदि क्यूप्रिक आयन के विलयन में धात्विक जिंक डाला जाय तो

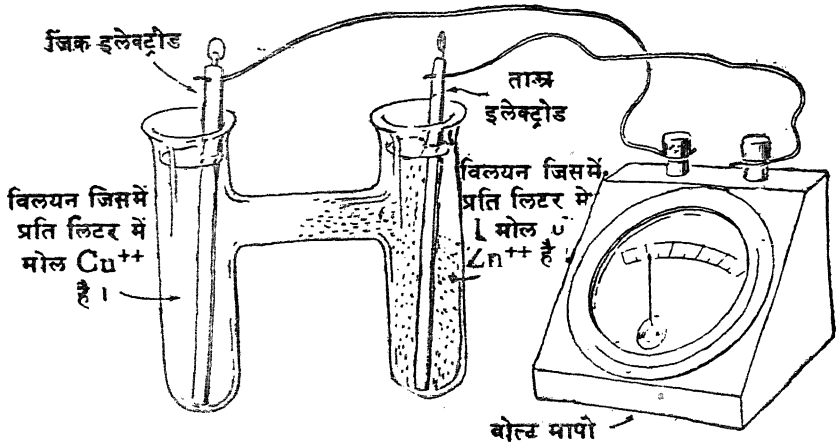
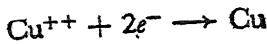
$$Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu$$

अभिक्रिया प्रायः पूर्णता को प्राप्त होगी और जब क्यूप्रिक आयन की सान्द्रता एकदम कम हो जावेगी तो रुक जावेगी। अगले अध्यायों में (अध्याय 23) यह दिखाया जावेगा कि Cu^{++} तथा Zn^{++} इन दोनों आयनों की सान्द्रता का अनुपात ठोस ताम्र तथा ठोस जिंक के साथ उनकी साम्यावस्था में समान होनी चाहिये, यह साम्यावस्था चाहे जिंक विलयन में धात्विक ताम्र के डालने से प्राप्त हो। "विलयन में जिंक ताम्र को प्रतिस्थापन करता है" इस कथन का तात्पर्य यह है कि साम्यावस्था पर विलयन में ताम्र आयन की मात्रा जिंक आयन की मात्रा की अपेक्षा अत्यन्त कम है।

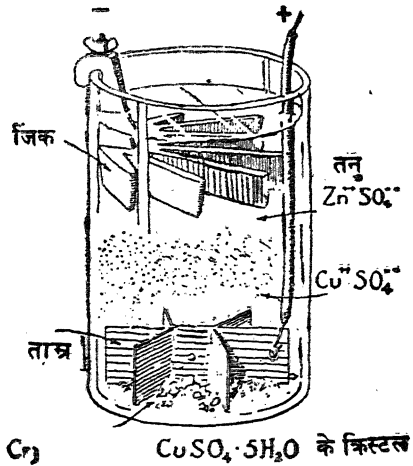
सारणी 12.1 तत्वों की विद्युत् वाहक बल श्रेणियाँ*

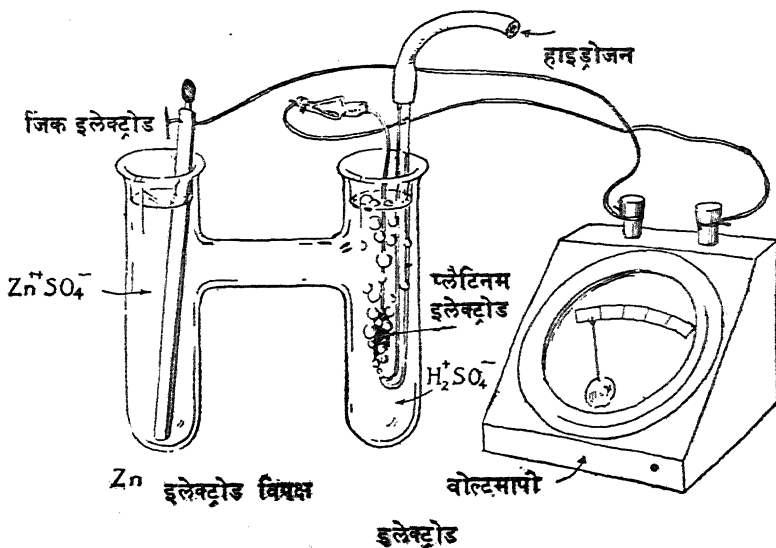
			E°			E°	
प्रबल अपचायक प्रभाव ↑	1.	$Li \rightleftarrows Li^+ + e^-$	3.05	17.	$Cd \rightleftarrows Cd^{++} + 2e^-$	0.40	प्रबल आक्सीकारक प्रभाव ↓
	2.	$Cs \rightleftarrows Cs^+ + e^-$	2.92	18.	$Co \rightleftarrows Co^{++} + 2e^-$	.28	
	3.	$Rb \rightleftarrows Rb^+ + e^-$	2.92	19.	$Ni \rightleftarrows Ni^{++} + 2e^-$	.25	
	4.	$K \rightleftarrows K^+ + e^-$	2.92	20.	$Sn \rightleftarrows Sn^{++} + 2e^-$	.14	
	5.	$Ba \rightleftarrows Ba^{++} + 2e^-$	2.90	21.	$Pb \rightleftarrows Pb^{++} + 2e^-$	.13	
	6.	$Sr \rightleftarrows Sr^{++} + 2e^-$	2.89	22.	$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$	0.00	
	7.	$Ca \rightleftarrows Ca^{++} + 2e^-$	2.87	23.	$Cu \rightleftarrows Cu^{++} + 2e^-$	−0.34	
	8.	$Na \rightleftarrows Na^+ + e^-$	2.71	24.	$2I^- \rightleftarrows I_2 + 2e^-$	−0.53	
	9.	$La \rightleftarrows La^{+++} + 3e^-$	2.52	25.	$Ag \rightleftarrows Ag^+ + e^-$	−0.80	
	10.	$Mg \rightleftarrows Mg^{++} + 2e^-$	2.34	26.	$Hg \rightleftarrows Hg^{++} + 2e^-$	−0.85	
	11.	$Be \rightleftarrows Be^{++} + 2e^-$	1.85	27.	$2Br^- \rightleftarrows Br_2(l) + 2e^-$	−1.06	
	12.	$Al \rightleftarrows Al^{+++} + 3e^-$	1.67	28.	$Pt \rightleftarrows Pt^{++} + 2e^-$	−1.2	
	13.	$Mn \rightleftarrows Mn^{++} + 2e^-$	1.18	29.	$2H_2O \rightleftarrows O_2 + 4H^+ + 4e^-$	−1.23	
	14.	$Zn \rightleftarrows Zn^{++} + 2e^-$	0.76	30.	$2Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2e^-$	−1.36	
	15.	$Cr \rightleftarrows Cr^{+++} + 3e^-$	.74	31.	$Au \rightleftarrows Au^+ + e^-$	−1.68	
	16.	$Fe \rightleftarrows Fe^{++} + 2e^-$	.44	32.	$2F^- \rightleftarrows F_2 + 2e^-$	−2.65	

*विस्तृत सारणी के लिए अध्याय 23 देखें। संयुक्त राज्य अमरीका में प्रबल अपचायक के लिए धन चिन्ह प्रयुक्त किया है, जैसा कि इस सारणी में है किन्तु यूरोप के वैज्ञानिक सामान्यतः इससे विपरीत परिपाटी का अनुसरण करते हैं जिसमें वे $Li \rightleftarrows Li^+ + e^-$ के लिये $E^0 = -305$ तथा $2F^- \rightleftarrows F_2 + 2e^-$ के लिए + 2.65 वो०।

आदर्श हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के लिए E° का मान O. 00 वोल्ट अभिकल्पित कर लिया गया है।

सारणी 12.1 में दिए गये वोल्टता-मान एक आदर्श सेल के लिए है जिसमें प्रत्येक धातु आयन विलयन के प्रति लिटर में 1 मोल की प्रभावी सान्द्रता में उपस्थित रहता है और जिसमें आयनों की अन्तरा प्रतिक्रियाओं, विशेष रूप से उपस्थित ऋणआयनों के प्रभावों की उपेक्षा कर दी जाती है। वास्तव में इस प्रकार के सेल में विलयन में अन्य पदार्थों की उपस्थिति के कारण वोल्टता में परिवर्तन आ जाता है और दो धातुओं की अपेक्षा स्थितियाँ,

चित्र 12.4 Zn, Zn^{++} इलेक्ट्रोड तथा Cu, Cu^{++} इलेक्ट्रोड द्वारा बना हुआ सेल।

चित्र 12.5 गुरुत्व सेल

जो सारणी मे पास-पास स्थित हैं, उलट जाती हैं। फिर भी, यह सारणी यह बताने के लिए कि इलेक्ट्रान अभिक्रियाओं से सम्बद्ध आक्सी-अपचयन अभिक्रियायें घटित हो सकती हैं या नहीं, अत्यन्त उपयोगी है।

विद्युत्वाहक बल श्रेणियों में आदर्श निर्देशांक **हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड** है। इसमें अम्लीय विलयन में एक प्लैटिनम इलेक्ट्रोड के ऊपर 1 वायु० पर गैसीय हाइड्रोजन बुदबुदाती रहती है (चित्र 12.6)। कतिपय अन्य अधात्विक तत्वों के लिए भी ऐसे इलेक्ट्रोड तैयार किए जा सकते हैं। इनमें से कुछ तत्व सारणी में सम्मिलित हैं।

चित्र 12.6 जिंक इलेक्ट्रोड तथा हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड वाला सेल।

इस सारणी में और अनेक आक्सी-अपचयन युग्म सम्मिलित किए जा सकते हैं। अध्याय 23 में एक ऐसी ही विस्तारित सारणी दी गई है जिसमें इसके उपयोग की विवेचना की गई है।

अभ्यास

12.11 क्या किसी विलयन में लोह सीस आयन, Pb^{++} को विस्थापित कर सकेगा ? (सारणी 12.1 देखें) इलेक्ट्रान अभिक्रियाओं तथा सम्पूर्ण अभिक्रिया के लिए समीकरण लिखिए।

12.12 सल्फ्यूरिक अम्ल के विलयन में रखने से निम्न धातुओं में से कौन-कौन सी धातुयें हाइड्रोजन उन्मुक्त करेंगी ?

यशद, स्वर्ण, निकेल, टिन (वंग), प्लैटिनम, रजत, ताम्र, लोह

12.13 (क) चित्र 12.5 में प्रदर्शित गुरुत्व सेल के इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए।

(ख) जिंक इलेक्ट्रोड को धन तथा ताम्र इलेक्ट्रोड को ऋण क्यों अंकित किया गया है ?

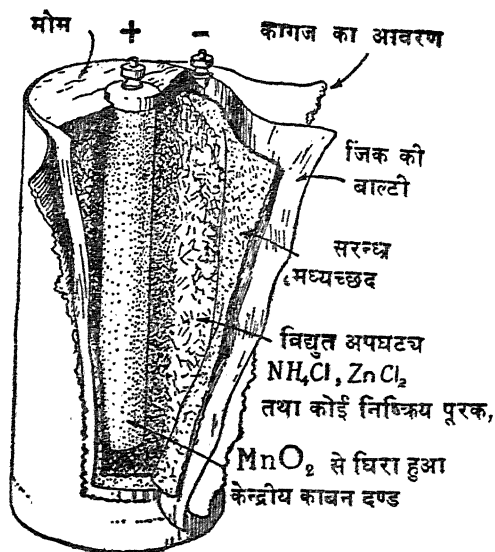
12.14 चित्र 12.6 में प्रदर्शित वोल्टमापी में कितनी वोल्टता पढ़ी जा सकती है ? जिंक इलेक्ट्रोड धन होगा या ऋण ?

12-7 प्रारम्भिक सेल तथा संचायक सेल

रासायनिक अभिक्रिया द्वारा विद्युत् धारा का उत्पादन **प्रारम्भिक सेलों** तथा **संचायक सेलों** द्वारा किया जाता है। प्रारम्भिक सेल वे हैं जिनमें आक्सी-अपचयन अभिक्रिय इस प्रकार सम्पन्न की जाती है कि इसको अग्रसर करने वाली शक्ति से विद्युत् विभव उत्पन्नहो। इसे प्राप्त करने के लिए आक्सीकारक तथा अपचायक दोनों को पृथक् पृथक् रखा जाताहै, तब आक्सीकारक एक इलेक्ट्रोड से इलेक्ट्रान ग्रहण करते हैं और अपचायक दूसरे इलेक्ट्रोड को इलेक्ट्रान प्रदान करते हैं और सेल में से होकर धारा का प्रवाह आयनों द्वारा वहन किया जाता है।

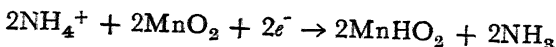
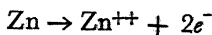
संचायक सेल भी इसी प्रकार के सेल हैं किन्तु इनमें से धारा निर्गत होने के बाद इलेक्ट्रोडों के मध्य दाबित विद्युत् विभव व्यवहृत करके इन्हें पूर्वावस्था में फिर लाया जा सकता है (आवेशित किया जा सकता है) और इस प्रकार आक्सी- पचयन अभिक्रिया को उल्टाया जा सकता है।

सामान्य शुष्क सेल

पिछले अनुभाग में एक प्रारम्भिक सेल—गुरुत्व सेल—का वर्णन किया जा चुका है। यह सेल **आर्द्र सेल** कहलाता है क्योंकि इसमें द्रव विद्युत्अपघट्य रहता है। **सामान्य शुष्क सेल** एक अत्यन्त उपयोगी प्रारम्भिक सेल है जो चित्र 12.7 में दिखाया गया है। एक सामान्य शुष्क सेल में जिंक का बेलन रहता है जिसमें ऐमोनियम क्लोराइड, NH_4Cl, थोड़ा जिंक

चित्र 12.7 शुष्क सेल।

क्लोराइड $ZnCl_2$, जल तथा डायटमी मृदा (एक उद्‌भिद् से प्राप्त मृदा) या अन्य पूरक–* की लेई होती है जो विद्युत्अपघट्य का काम करती है। केन्द्रीय इलेक्ट्रोड कार्बन तथा मैंगनीज़ डाइ आक्साइड का मिश्रण होता है और इन पदार्थों की लेई में गड़ा रहता है। इलेक्ट्रोड अभिक्रियायें निम्न हैं:

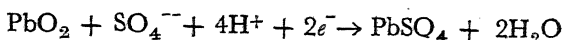
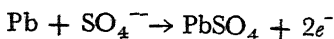
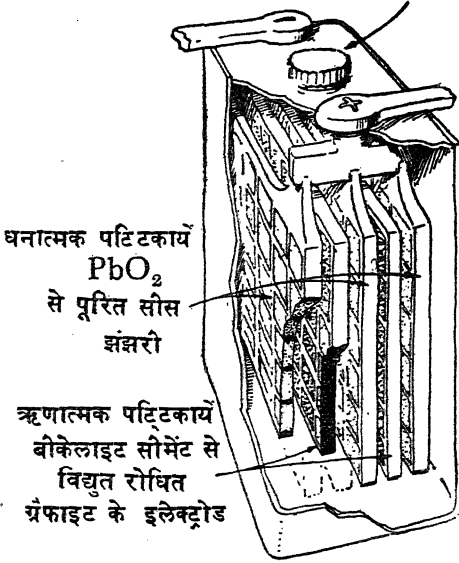
$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^-$$

$$2NH_4^+ + 2MnO_2 + 2e^- \rightarrow 2MnHO_2 + 2NH_3$$

(जिंक आयन कुछ हद तक ऐमोनिया के साथ संयोग करके जिंक ऐमोनिया संकर आयन $Zn(NH_3)_4^{++}$ बनाता है)। यह सेल लगभग 1.48 वोल्ट विभव उत्पन्न करता है।

सीस-संचायक बैटरी

सर्वसाधारण संचायक सेल सीस सचायक बैटरी (चित्र 12.8) है। इस सेल का विद्युत्अपघट्य जल तथा सल्फ्यूरिक अम्ल का मिश्रण है जिसका घनत्व आवेशित सेल में 1.290 ग्रा०/सेमी०^3 होता है (भार के अनुसार 38% H_2SO_4) इसकी पट्टिकायें सीस मिश्रधातु से बनी जालियाँ होती हैं जिनमें से एक पट्टिका के छिद्र स्पंजी धात्विक सीस से भरे होते हैं और दूसरी पट्टिका के छिद्र लेड डाइ आक्साइड, PbO_2 से। सेल में जो अभिक्रिया होती है उसमें स्पंजी सीस अपचायक का काम करता है और लेड डाइ आक्साइड आक्सीकारक का। जब सेल निरावेशित होता है तो निम्न इलेक्ट्रोड अभिक्रियायें घटित होती हैं:

$$Pb + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$$

$$PbO_2 + SO_4^{--} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

*शुष्क सेल शुष्क नहीं होता। लेई में जल रहना चाहिये जिससे कि विद्युत्अपघट्य का काम कर सके।

चित्र 12.8 सीस संचायक सेल

इनमें से प्रत्येक अभिक्रिया द्वारा अविलेय लेड सल्फेट, $PbSO_4$ बनता है जो पटि्टकाओं में चिपक जाता है। जब सेल निरावेशित होता है तो विद्युत्अपघट्य में से सल्फ्यूरिक अम्ल विलग हो जाता है जिससे विद्युत्अपघट्य का घनत्व घट जाता है। अतः सेल की आवेशित या निरावेशित अवस्था का निश्चयन हाइड्रोमीटर के द्वारा विद्युत्अपघट्य के घनत्व को माप कर किया जा सकता है।

सेल को पुन: आवेशित करने के लिए सिरों के आरपार विद्युत्-विभव प्रयुक्त किया जाता है जिससे उपर्युक्त इलेक्ट्रोड अभिक्रियायें विपरीत दिशाओं में घटित होती हैं। आवेशित सेल में 2 वोल्ट से कुछ अधिक विद्युत्वाहक बल उत्पन्न होता है।

यह विचित्र बात है कि दोनों पटि्टकाओं में एक ही तत्व अपनी आक्सीकरण दशा परिवर्तित करता रहता है--इनमें PbO_2 आक्सीकारक है (जिसमें सीस की आक्सीकरण संख्या $+4$ होता है जो सेल के निरावेशित होने पर $+2$ हो जाता है) और Pb अपचायक है (सीस की आक्सीकरण सख्या 0 है जो परिवर्तित होकर $+2$ हो जाती है)।

अभ्यास

12.15 जब सीस-संचायक बैटरी आवेशित की जाती है तो उसमें जो इलेक्ट्रोड अभिक्रियायें घटित होती हैं उनके समीकरण लिखिये।

12.16 (क) यदि पूर्णतया आवेशित सीस-संचायक बैटरी की पटि्टकाओं में 2000 ग्रा० स्पंजी सीस हो तो अन्य पटि्टकाओं में कितना लेड डाइ आक्साइड होगा ?

(ख) इसके विद्युत्अपघट्य में कितने सल्फ्यूरिक अम्ल की आवश्यकता पड़ेगी ?

12.17　(क) 2000 ग्रा० स्पंजी सीस तथा लेड डाइ आक्साइड की संगत मात्रा वाली सीस-संचायक बैटरी द्वारा कितने फैरैडे विद्युत् उत्पन्न होगी ?

(ख) यह कितने घंटों तक 10 ऐम्पीयर की धारा प्रदान कर सकेगी ?

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

आक्सीकरण की व्यापकीकृत विचारधारा—इलेक्ट्रानों का विलगाव।

अपचयन की ब्यापकीकृत विचारधारा-इलेक्ट्रानों का योग।

ऐनोडिक आक्सीकरण, कैथोडिक अपचयन।

रासायनिक अभिक्रिया में आक्सीकरण तथा अपचयन की समकालिक उत्पत्ति।

आक्सीकारक, अपचायक, आक्सी-अपचयन युग्म।

आक्सीकरण संख्या, आक्सी-अपचयन अभिक्रियाओं के सन्तुलन की विधि, रासायनिक नामतंत्र।

बेरियम परआक्साइड, हाइड्रोजन परआक्साइड।

हाइड्रोजन परआक्साइड का स्वतः आक्सी-अपचयन।

परऑक्सि अम्ल।

परऑक्सि डाइ सल्फ्यूरिक अम्ल, परऑक्सि सल्फ्यूरिक अम्ल तथा हाइड्रोजन परऑक्साइड के बनाने की विद्युत्अपघटनी विधि।

तत्वों की विद्युत्वाहक बल श्रेणी।

प्रारम्भिक विद्युत् सेल तथा संचायक सेल। सामान्य शुष्क सेल। सीस-संचायक बैटरी।

अभ्यास

12.18　दैनि जीवन में आक्सी-अपचयन अभिक्रियाओं के तीन उदाहरण दीजिए। प्रत्येक दशा में अपचायक तथा आक्सीकारक के नाम बताइए।

12.19　आक्सी-अपचयन युग्म की परिभाषा लिखिए और दृष्टान्त के रूप में एक इलेक्ट्रान समीकरण लिखिए।

12.20　निम्न यौगिकों में तत्वों की आक्सीकरण संख्यायें निर्धारित कीजिए :

सोडियम हाइड्राइड	NaH	एमोनिया	NH_3
नाइट्रिक अम्ल	HNO_3	लेड सलफाइड	PbS
लेड सलफेट	$PbSO_4$	फास्फोरस	P_4
पोटैसियम क्रोमेट	K_2CrO_4	पोटैसियम डाइक्रोमेट	$K_2Cr_2O_7$
सिलिका	SiO_2	नाइट्रस अम्ल	HNO_2

ऐमोनियम क्लोराइड	NH_4Cl	ऐमोनियम नाइट्राइट	NH_4NO_2
सोडियम परआक्साइड	Na_2O_2	सोडियम आक्साइड	Na_2O
परमैंगनेट आयन	MnO_4^-	परआक्सि सल्फेट आयन	SO_5^{--}
क्यूप्रस आक्साइड	Cu_2O	क्यूप्रिक आक्साइड	CuO
फेरस आक्साइड	FeO	फेरिक आक्साइड	Fe_2O_3
मैग्नेटाइट	Fe_3O_4	बोरैक्स (सोहागा)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$
गार्नेट	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	टोपैज	$Al_2SiO_4F_2$

12.21 अनुभाग 12.3 में वर्णित नवीन नाम तंत्र का प्रयोग करते हुए निम्न यौगिकों के नाम निर्धारित कीजिए :

$TiCl_3$, $AuCl$, $SnBr_2$, $FeSO_4.7H_2O$, $AgNO_3$, $CuSO_4.5H_2O$, $TiCl_4$, $AuCl_3$, SnI_4, CuI, $MgCO_3$, $KFe(SO_4)_3.12H_2O$

12.22 निम्न आक्सी-अपचयन अभिक्रियाओं को पूरा करके संतुलित कीजिए।

$Cl_2 + I^- \rightarrow I_2 + Cl^-$

$Sn + I_2 \rightarrow SnI_4$

$KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl$

$MnO_2 + H^+ + Cl^- \rightarrow Mn^{++} + Cl_2$

$ClO_4^- + Sn^{++} \rightarrow Cl^- + Sn^{++++}$

12.23 निम्नांकित के विद्युत्अपघटनी उत्पादन के लिए इलेक्ट्रोड समीकरण लिखिए :

(क) फेरस आयन से फेरिक आयन

(ख) पिघले मैगनीशियम क्लोराइड से मैगनीशियम धातु

(ग) जलीय विलयन में क्लोरेट आयन ClO_3^- से परक्लोरेट आयन ClO_4^-

(घ) जलीय विलयन में मैंगनेट आयन, MnO_4^{--} से परमैंगनेट आयन MnO_4^-

(ङ) पिघले लवण में फ्लुओराइड से फ्लुओरीन

यह बताइये कि प्रत्येक दशा में जो अभिक्रिया होती है वह ऐनोड पर होती है या कैथोड पर ?

12.24 1.00 ग्रा० लेड सल्फाइड PbS को लेड सल्फेट $PbSO_4$ में आक्सीकृत करने के लिए 3.00% हाइड्रोजन परऑक्साइड विलयन के कितने भार की आवश्यकता होगी ?

12.25 क्या कैडमियम आयन को जिंक (यशद) अपचित कर सकता है ? (विद्युत्-वाहक बल श्रेणी देखिए)। क्या मरक्यूरिक आयन को लोह, सीस आयन को जिंक तथा मैंगनीशयम आयन को पोटैसियम अपचित करेंगे ?

12.26 कौन से आयन स्वर्ण को अपचित कर सकते हैं ? स्वर्ण तथा प्लैटिनम को उत्तम धातुएं कहने का कारण बताइए।

12.27 यदि एक बीकर जिसमें स्टैनस लवण का विलयन (विलयन जो Sn^{++} आयन प्रदान करता है) हो उसमें सीसे का एक बड़ा टुकड़ा रख दिया जाय तो क्या होगा ? (सारणी 12.1 में दिए गये विद्युत्वाहक बल के मान देखें)।

12.28 यदि एक विलयन में जिसमें फ्लुओराइड आयन तथा ब्रोमाइड आयन हों, क्लोरीन गैस बुदबुदाई जा ; तो क्या होगा ? यदि ब्रोमाइड तथा आयोडाइड दोनों आयनों से युक्त विलयन में क्लोरीन प्रवाहित की जाय तो क्या होगा ?

12.29 हाइड्रोजन परआक्साइड तथा पोटैसियम परमैंगनेट दोनों ही रोगाणुरोधक क्यों हैं ? क्या आप फ्लुओरीन को रोगाणुनाशक समझते हैं ?

12.30 जब 10 ग्राम हाइड्रोजन परऑक्साइड के एक व्यापारिक नमूने में थोड़ा कैटैलेस डाला गया (मानक अवस्थाओं में) तो 112 मिली० आक्सिजन निकली। प्रतिशत भार के अनुसार हाइड्रोजन परआक्साइड की सान्द्रता क्या थी ? (उत्तर 3.4%)

12.31 तत्वों की विद्युत्वाहक बल श्रेणी को देखकर बताइये कि क्या पोटैसियम जिंक आयन की पर्याप्त मात्रा को अपचित कर सकेगा ? क्या निकेल मैंगनीशियम आयन को, रजत सीस आयन को, सीस रजत आयन को, बैरियम स्वर्ण आयन को अपचित कर सकेंगे ?

12.32 समाधारीय विलयन में क्रोमेट आयन CrO_4^{--} के साथ स्टैनाइट आयन $Sn(OH)_4^{--}$ की अभिक्रिया द्वारा स्टैनेट आयन $Sn(OH)_6^{--}$ तथा क्रोमाइट आयन $Cr(OH)_4^{-}$ बनने का संतुलित समीकरण लिखिए।

12.33 फास्फोरस तथा क्लोरीन से युक्त एक यौगिक के विश्लेषण के पश्चात् 22.5% फास्फोरस प्राप्त हुआ। यौगिक का अणु भार लगभग 137 है। इस यौगिक में फास्फोरस की आक्सीकरण संख्या क्या है और इस पदार्थ का सूत्र क्या है ?

12.34 कैल्सियम परऑक्साइड, CaO_2, तथा जिर्कोनियम डाइ आक्साइड, ZrO_2, के इलेक्ट्रानीय सूत्र लिखिए। सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ इन दोनों पदार्थों की अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए।

12.35 यदि फेरस लवण विलयन को, जिसमें जलयोजित फेरस आयन, Fe^{++}, हों सोडियम हाइड्रोक्साइड से अभिकृत किया जाता है तो पहले फेरस हाइड्रोक्साइड का अवक्षेप प्राप्त होता है जो वायु की आक्सिजन से तुरन्त आक्सीकृत होकर फेरिक हाइड्रोक्साइड $Fe(OH)_3$ में परिवर्तित हो जाता है। इस अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।

संदर्भ ग्रन्थ

ई० एस० शैनले का "हाइड्रोजन परऑक्साइड" (उत्पादन, गुणधर्म, औद्योगिक उपयोग) शीर्षक लेख जर्न० केमि० एजू०, 1951, **28**, 260।

पी० वाल्डेन का "The Beginnings of the Doctrine of Chemical Affinity" (Electromotive Force Series, Historical) शीर्षक लेख जर्न० केमि० एजु०, 1954, **31**, 27।

खण्ड ३

कतिपय अधात्विक तत्व एवं उनके यौगिक

इस पुस्तक के द्वितीय खण्ड के पाँच अध्यायों के अध्ययन द्वारा हमें रासायनिक अभिक्रियाओं में भार-सम्बन्धों एवं गैसों के गुणधर्मों की प्रचुर जानकारी प्राप्त हो चुकी है जिससे हम विभिन्न पदार्थों की परस्पर अभिक्रिया के फलस्वरूप उत्पन्न अभिक्रियाफलों की मात्रा की विवेचना कर सकते हैं और आयनिक संयोजकता, सह-संयोजकता, इलेक्ट्रानीय संरचना तथा आक्सी-अपचयन अभिक्रियाओं के अध्ययन के द्वारा पदार्थों की संरचना तथा परमाणुओं की संयोजन क्षमता की जानकारी प्राप्त करके रासायनिक अभिक्रियाओं के समीकरणों को लिख तथा संतुलित कर सकते हैं। यही नहीं, हम पदार्थों के गुणधर्मों से उनकी संरचना के अनुसार विवेचना भी कर सकते हैं। ऐसी पृष्ठभूमि के साथ अब हम कतिपय अधात्विक तत्वों के रसायन का अध्ययन प्रारम्भ करने जा रहे हैं।

अध्याय 6 तथा 7 में हाइड्रोजन, आक्सिजन तथा कार्बन के रसायन की विवेचना दी जा चुकी है। इसके बाद के चार अध्यायों में अधात्विक तत्वों के रसायन का सविस्तार वर्णन किया जा चुका है। अध्याय 13 में समूह VII के हैलोजेनों का वर्णन है। आक्सी-अपचयन अभिक्रियाओं के तुरन्त बाद इन तत्वों को इस अध्याय के लिए इसीलिए उपयुक्त समझा गया क्योंकि इनके द्वारा इस प्रकार की अभिक्रियाओं के रोचक उदाहरण प्रस्तुत होते हैं। अध्याय 14 में गंधक, सिलीनियम, टेल्यूरियम तथा आक्सिजन का वर्णन है जो समूह VI का निर्माण करते हैं। इसके पश्चात् अध्याय 15 में समूह V के तत्व जिनमें नाइट्रोजन भी है, विवेचित हैं और अध्याय 16 में फास्फोरस, आर्सेनिक, ऐंटीमनी तथा बिस्मथ।

इन चार अध्यायों के पढ़ते समय आप तत्वों तथा उनके यौगिकों के गुणधर्मों को आवर्त सारणी से सहसम्बन्धित कर सकते हैं। इन अधात्विक तत्वों के सूत्र एवं गुणधर्म एक समूह से दूसरे समूह में (आवर्त प्रणाली में क्षैतिजतः) और एक आवर्त से दूसरे आवर्त में (ऊर्ध्वतः) परिवर्तित होते हैं। पचास वर्ष पूर्व विकसित इलेक्ट्रानीय सिद्धान्त अब भी अपूर्ण है अतः हो सकता है आपको कुछ ऐसे यौगिक मिलें जो इस प्रणाली में ठीक न जँचें। किन्तु, पूर्ण न होते हुए भी इलेक्ट्रानीय संरचना की वर्तमान प्रणाली एक ऐसे ढाँचे का कार्य कर सकती है जिसमें अपने अध्ययन के समय आप रसायन सम्बन्धी तथ्यों को सजा तो सकते हैं ही।

१३

हैलोजेन

आवर्त सारणी में उत्तम गैसों के बाद ही फ्लुओरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन नामक तत्व हैं जिन्हें **हैलोजेन** कहते हैं। इनके उदासीन परमाणुओं में संगत उत्तम गैस की अपेक्षा एक इलेक्ट्रान कम होता है। इनकी इलेक्ट्रानीय संरचनायें सारणी 13.1 में दी हुई हैं। इनमें उत्तम गैस संरचना धारण करने की प्रबल प्रवृति होती है जिससे वे या तो एक इलेक्ट्रान ग्रहण करके हैलोजेनाइड आयन बनाते हैं (जैसा कि अध्याय 10 में बताया जा चुका है) अथवा दूसरे परमाणुओं के साथ एक इलेक्ट्रान-युग्म में सहचरित होकर सहसंयोजक बन्ध बनाते हैं (अध्याय 7 तथा 11)।

सारणी 13-1

हैलोजेनों की इलेक्ट्रानीय संरचना

Z	तत्व	K	L		M			N			O	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p
9	फ्लुओरीन	2	2	5								
17	क्लोरीन	2	2	6	2	5						
35	ब्रोमीन	2	2	6	2	6	10	2	5			
53	आयोडीन	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5

कभी कभी एक हैलोजेन परमाणु द्वारा अन्य परमाणुओं के, विशेषतया आक्सिजन के परमाणुओं के एक से अधिक इलेक्ट्रान-युग्म सहचरित होते हैं। आक्सिजन के साथ निर्मित हैलोजेनों के यौगिक अत्यन्त महत्वपूर्ण हैं। इनमें से कुछेक, जैसे कि पोटैसियम क्लोरेट, का उल्लेख पूर्ववर्ती अध्यायों में हो चुका है। इन पदार्थों का रसायन अत्यन्त जटिल है, किन्तु संयोजकता के इलेक्ट्रानवाद से सहसम्बन्धित करके उसे प्रणालीवद्ध एवं सुस्पष्ट किया जा सकता है।

13-1 हैलोजेनों की आक्सीकरण दशायें

हैलोजेनों के ज्ञात यौगिकों द्वारा प्रदर्शित आक्सीकरण दशाओं को अगले रेखाचित्र में

दिखाया गया है। इससे यह पता चलेगा कि आक्सीकरण दशाओं का परास –1 से +7 तक है जिसमें से प्रथम दशा प्रत्येक हैलोजेन परमाणु द्वारा पार्श्ववर्ती उत्तम गैस की संरचना प्राप्त करने की दशा है और दूसरी आन्तरिक उत्तम गैस संरचना (निआन) के संगत क्लोरीन की दशा है। सामान्यतः यौगिकों द्वारा विषम आक्सीकरण दशायें प्रदर्शित होती हैं। विषम आक्सीकरण दशाओं का महत्व सहचरित या असहचरित इलेक्ट्रान-युग्मों की इलेक्ट्रानीय संरचना से स्थायित्व के फलस्वरूप है। ऐसी संरचनायें, जिनमें केवल इलेक्ट्रानों के युग्म ही होते हैं, आवर्त सारणी के सम समूहों में तत्वों की सम दशायें होती हैं और विषम समूहों में तत्वों की विषम दशायें होती हैं। इसके अपवादस्वरूप क्लोरीन डाइ आक्साइड, ClO_2 ब्रोमीन डाइ आक्साइड, BrO_2 तथा आयोडीन डाइ आक्साइड, IO_2 नामक यौगिक हैं जिनकी आक्सीकरण संख्या +4 है और जिनके अणुओं में इलेक्ट्रानों की संख्या विषम है।

+7		$HClO_4$, Cl_2O_7		H_5IO_6
+6		Cl_2O_6		
+5		$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3, I_2O_5
+4		ClO_2	BrO_2	IO_2
+3		$HClO_2$		
+2				
+1		HClO, Cl_2O	HBrO, Br_2O	HIO
0	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
–1	HF, F^-	HCl, Cl^-	HBr, Br^-	HI, I^-

फ्लुओरीन अन्य यौगिकों से सर्वथा भिन्न है। जबकि क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन आक्सिजन के साथ अनेक यौगिक बनाते हैं, फ्लुओरीन बहुत कम यौगिक बनाता है। फ्लुओरीन के कोई आक्सिजन अम्ल नहीं होते।

इस तथ्य को विद्युत्ऋणात्मकता मापक्रम में फ्लुओरीन की स्थिति द्वारा (अनुभाग 11.8) सम्बन्धित किया जा सकता है। फ्लुओरीन की विद्युत्ऋणात्मकता 4.0 होने के कारण यह तत्वों में सर्वाधिक विद्युत्ऋणात्मक है। यह आक्सिजन की अपेक्षा अधिक विद्युत् ऋणात्मक है (आक्सिजन की विद्युत्ऋणात्मकता 3.5 है) किन्तु अन्य हैलोजेन (क्लोरीन 3.0, ब्रोमीन 2.8, आयोडीन 2.5) आक्सिजन की अपेक्षा कम विद्युत्ऋणात्मक हैं। फ्लुओरीन की इस उच्च विद्युत्ऋणात्मकता के कारण फ्लुओरीन की धनात्मक आक्सीकरण दशा अस्थायी है और ऋणात्मक आक्सीकरण दशा अत्यन्त स्थायी।

आक्सिजन के साथ फ्लुओरीन केवल एक यौगिक, OF_2, बनाता है। यह जल के साथ फ्लुओरीन की अभिक्रिया से उत्पन्न होता। इसकी इलेक्ट्रानीय संरचना,

$$\begin{array}{c} :\ddot{F}: \\ | \\ :\underset{..}{O}-\underset{..}{\ddot{F}}: \end{array}$$

है और यह विचार किया जाता है कि इसमें फ्लुओरीन की आक्सीकरण संख्या –1 है क्योंकि फ्लुओरीन की विद्युत्ऋणात्मकता आक्सिजन से अधिक है। इसीलिये यह फ्लुओरीन आक्साइड न कहला कर आक्सिजन फ्लुओराइड कहलाता है।

अभ्यास

13.1 फ्लुओरीन तथा जल की अभिक्रिया द्वारा आक्सिजन फ्लुओराइड बनने का समीकरण लिखिए। इस अभिक्रया में दूसरा अभिक्रियाफल कौन सा है ?

13.2 अभ्यास 13.1 में अभिकारकों तथा अभिक्रियाफलों में हाइड्रोजन, आक्सिजन एवं फ्लुओरीन की आक्सीकरण संख्यायें क्या हैं ? इस अभिक्रिया में आक्सीकारक कौन है ? इसमें कौन सा पदार्थ आक्सीकृत हुआ ?

13.3 10 लिटर फ्लुओरीन तथा जल की अभिक्रिया द्वारा कितने लिटर आक्सिजन फ्लुओराइड निर्मित हो सकेगा ?

13-2 हैलोजेन तथा हैलोजेनाइड

हैलोजेनों में F_2 Cl_2 Br_2 तथा I_2 द्विपरमाणुक अणु होते हैं। हैलोजेनों के कतिपय भौतिक गुणधर्म सारणी 13.2 में दिए जा रहे हैं।

फ्लुओरीन : यह हैलोजेनों में सबसे हल्का है और समस्त तत्वों में सर्वाधिक क्रियाशील है। यह अक्रिय गैसों के अतिरिक्त समस्त तत्वों के साथ यौगिक बनाता है। काष्ठ तथा रबर जैसे पदार्थों को जब फ्लुओरीन की धारा के समक्ष लाया जाता है तो वे जलने लगते हैं, यहाँ तक कि ऐसबेस्टास (मैगनीशियम तथा ऐल्यूमिनियम का सिलिकेट) तक इसके साथ तीव्रता से अभिक्रिया करता है और तापदीप्त हो उठता है। फ्लुओरीन द्वारा प्लैटिनम मन्दगति से प्रभावित होता है। ताम्र तथा इस्पात इस गैस के ग्राहकों के रूप में प्रयुक्त हो सकते हैं। ये इसके द्वारा प्रभावित तो होते हैं किन्तु इन पर ताम्र फ्लुओराइड या लोह फ्लुओराइड की एक पतली तह बन जाती है जो इन्हें और आगे प्रभावित होने से बचाती है।

सर्वप्रथम 1886 ई० में फ्रांसीसी रसायनज्ञ हेनरी माइसान (1852-1907) ने फ्लुओरीन को निम्न अनुभाग में वर्णित विधि द्वारा तैयार किया। हाल ही में इसके व्यापारिक उत्पादन एवं वहन (इस्पात के आगारों में) की विधियाँ विकसित हुई हैं और अब यह रासायनिक उद्योग में साधारण मात्रा में प्रयुक्त होती है।

प्रकृति में फ्लुओरीन संयुक्त दशा में खनिजों में पाया जाता है, जैसे कि फ्लुओराइट, CaF_2, अस्थियों एवं दांतों के रचक फ्लुओरऐपैटाइट, $Ca_5(PO_4)_3F$ तथा क्रयोलाइट Na_3AlF_6 में। यह अल्पमात्रा में समुद्री जल तथा पेय जल के अधिकांश स्रोतों में फ्लुओराइड आयन के रूप में पाया जाता है। यदि बच्चों के पीने के पानी में फ्लुओराइड आयन की पर्याप्त मात्रा (अत्यल्प) नहीं होती तो उनके दाँत उचित रूप से क्षयनिरोधी नहीं हो पाते।

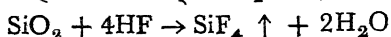
फ्लुओरीन नाम लैटिन 'फ्लर' से आया है जिसका अर्थ है "बहना" और जिससे अभिवाह (फ्लक्स) के रूप में फ्लुओराइट के प्रयोग का संकेत मिलता है (अभिवाह वह पदार्थ है जो धातु आक्साइडों के साथ एक पिघला हुआ द्रव बनाता है)।

सारणी 13-2
हैलोजेनों के गुणधर्म

नाम	सूत्र	परमाणु संख्या	परमाणु भार	रंग तथा अवस्था	गलनांक	क्वथनांक	आयनिक त्रिज्या†
फुलओरीन	F_2	9	19.00	पीताभ गैस	-223^0से०	-187^0 से०	1.36Å
क्लोरीन	Cl_2	17	35.457	हरित पीत गैस	-101.6^0	-34.6^0	1.81
ब्रोमीन	Br_2	35	79.916	रक्तिम भूरा द्रव	-7.3^0	58.7^0	1.93
आयोडीन	I_2	53	126.91	भूरा श्याम-ओजमय ठोस	113.5^0	184^0	2.16

हाइड्रोजन फ्लुओराइड : को प्राप्त करने के लिए किसी फ्लुओराइड को सल्फ्यूरिक अम्ल से अभिकृत करते हैं। औद्योगिक रूप में यही विधि प्रयुक्त होती है। प्रयोगशाला में यह अभिक्रिया सीस की मूषा में सम्पन्न की जाती है क्योंकि हाइड्रोजन फ्लुओराइड काँच, पोर्सलीन तथा अन्य सिलिकेटों पर आक्रमण करता है। यह रंगविहीन गैस है (गलनांक -92.3^0 से०, क्वथनांक 19.4^0 से०) और जल में अत्यधिक विलेय है।

जल में हाइड्रोजन फ्लुओराइड के विलयन को हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल कहते हैं। यह विलयन तथा हाइड्रोजन फ्लुओराइड गैस दोनों ही काँच के उत्कीर्णन में काम आते हैं।* काँच पर पैरैफीन की पतली परत लेप दी जाती है और उसके ऊपर से जो डिज़ाइन (कलाकृति) अंकित करनी होती है, (जैसे कि ब्यूरेट में अंशांकन) उसे सुई द्वारा खचित कर देते हैं। इसके बाद उस वस्तु को अम्ल से उपचारित करते हैं। जो अभिक्रियायें घटित होती हैं वे उसी प्रकार की होती हैं मानों वे क्वार्ट्ज SiO_2 पर ही हो रही हों,

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 \uparrow + 2H_2O$$

सिलिकान टेट्राफ्लुओराइड, SiF_4 एक गैसीय पदार्थ है।

हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल को बड़ी सावधानी से प्रयोग में लाना चाहिए क्योंकि चर्म के सम्पर्क में आने से फफोले पड़ जाते हैं जो अत्यन्त मन्द गति से भरते हैं। यह अम्ल बहु-एथिलीन (एक प्रतिरोधी प्लास्टिक) की बोतलों में संग्रहीत किया जाता है।

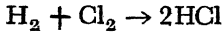
हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल के लवण फ्लुओराइड कहलाते हैं। सोडियम फ्लुओराइड, NaF, कीटाणुनाशक के रूप में प्रयुक्त होता है।

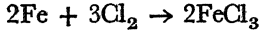
क्लोरीन : हैलोजेनों में सर्वसामान्य क्लोरीन (ग्रीक क्लोरोस=हरित पीत) नामक हैलोजेन एक हरित पीत गैस है, जिसमें तीक्ष्ण उत्तेजक गंध होती है। सर्वप्रथम 1774 ई० में स्वीडन के रसायनज्ञ के० डब्लू० शीले (1742-1786) ने मैंगनीज डाइ आक्साइड पर हाइ-ड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा इसे प्राप्त किया था। अब यह सोडियम क्लोराइड के सान्द्र विलयन के विद्युत्अपघटन द्वारा बड़े पैमाने पर तैयार की जाती है।

† ऋणावेशित आयन लिए, जिसकी लिगैण्डता 6 हो जैसे कि NaCl क्रिस्टल में Cl^-।

* ताम्र जैसी धातुयें नाइट्रिक अम्ल द्वारा गोदी जा सकती हैं। हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल के अतिरिक्त नाइट्रिक तथा अन्य अम्ल कांच पर आक्रमण नहीं करते।

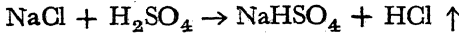
क्लोरीन अत्यन्त क्रियाशील पदार्थ है किन्तु फ्लुओरीन की अपेक्षा कम क्रियाशील होता है। कमरे के ताप पर अथवा थोड़ा गरम करने पर यह अधिकांश तत्वों के साथ क्लोराइड बनाता है। ज्वलन करने के उपरान्त हाइड्रोजन क्लोरीन में जलती है और हाइड्रोजन क्लोराइड बनाती है :

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

लोह क्लोरीन में जलता है और फेरिक क्लोराइड बनाता है जो एक भूरा ठोस है।

$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$

अन्य धातुयें भी इसी प्रकार क्लोरीन के साथ अभिक्रिया करती हैं।

क्लोरीन एक प्रबल आक्सीकारक है और इसी गुणधर्म के कारण जीवाणुओं को नष्ट करने में यह प्रभावशाली है। इसका प्रयोग पेय जल के निर्बीजीकरण में बहुतायत से होता है। रासायनिक उद्योग में भी यह अनेक प्रकार से काम आता है।

हाइड्रोजन क्लोराइड, HCl : यह एक रंगविहीन गैस है (गलनांक –112° से०, क्वथनांक –83.7° से०) जिसमें अरुचिकर तीक्ष्ण गंध होती है। यह सोडियम क्लोराइड को सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर सरलता से प्राप्त होती है :

$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl \uparrow$

यह गैस सरलतापूर्वक जल में विलयित हो जाती है और वृहत् मात्रा में ऊष्मा भी उन्मुक्त होती है। प्राप्त विलयन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल कहलाता है। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल प्रबल अम्ल है—इसका स्वाद अत्यन्त अम्लीय होता है, यह नीले लिटमस को लाल कर देता है, जिंक तथा अन्य सक्रिय धातुओं को विलयित करके हाइड्रोजन उन्मुक्त करता है और समाधारों के साथ संयोग करके लवण बनाता है। इसका एक प्रमुख क्लोराइड सोडियम क्लोराइड है जिसका उल्लेख पिछले अध्यायों में अनेक बार हुआ है। अन्य क्लोराइडों का वर्णन इस पुस्तक के अगले अनुभागों में किया जावेगा।

ब्रोमीन : ब्रोमीन तत्व (ग्रीक शब्द ब्रोमोस=दुर्गंध) यौगिकों के रूप में अल्प मात्रा में समुद्री जल तथा प्राकृतिक लवण-निक्षेपों में पाया जाता है। यह सरलतापूर्वक वाष्पशील गहरा रक्तिम भूरा द्रव है जिसमें तीक्ष्ण अरुचिकर गंध होती है जो आँखों तथा गले में उत्तेजनावर्द्धक प्रभाव डालती है। चमड़े पर गिर जाने से पीड़ाजनक फफोले उठ आते हैं। मुक्त तत्व प्राप्त करने के लिये किसी ब्रोमाइड पर क्लोरीन-जैसे आक्सीकारक की अभिक्रिया कराई जा सकती है।

हाइड्रोजन ब्रोमाइड, HBr : एक रंगविहीन गैस (गलनांक –88.5° से०, क्वथनांक –67.0° से०) है। जल में इसके विलयन से हाइड्रोब्रोमिक अम्ल बनता है जो एक प्रबल अम्ल है। हाइड्रोब्रोमिक के प्रमुख लवणों में से सोडियम ब्रोमाइड NaBr तथा पोटैसियम ब्रोमाइड KBr का प्रयोग ओषधि में और रजत ब्रोमाइड AgBr का प्रयोग रजत क्लोराइड AgCl तथा रजत आयोडाइड AgI की भाँति फोटोग्राफीय पायसों के बनाने में होता है।

आयोडीन : आयोडीन तत्व (ग्रीक शब्द आयोडेस=बैंगनी) समुद्री जल में अत्यल्प मात्रा में आयोडाइड आयन के रूप में तथा चिली के शोरे के निक्षेपों में सोडियम आयोडेट के रूप में पाया जाता है। व्यापारिक रूप में यह शोरे से प्राप्त सोडियम आयोडेट से तथा केल्प (वरुघास) से भी जो समुद्री जल से आयोडीन को सान्द्रित कर लेती है प्राप्त किया जा सकता है। यह तैलकूप के लवण जलों से भी प्राप्त किया जाता है।

मुक्त तत्व प्रायः श्याम क्रिस्टलीय ठोस के रूप में होता है जिसमें कुछ-कुछ धात्विक द्युति होती है। थोड़ा गरम करने पर इसमें से सुन्दर नील-बैंगनी वाष्प निकलती है। क्लोरो-

फार्म, कार्बन, टेट्राक्लोराइड तथा कार्बन डाइ सल्फाइड में इसके विलयनों का भी रंग नीला-बैंगनी होता है जिससे यह सूचित होता है कि इन विलयनों मे I_2 अणु गैस अणुओं के समान हैं। पोटैसियम आयोडाइड युक्त जल तथा ऐलकोहल में आयोडीन के विलयनों (टिंचर आयोडीन) का रंग भूरा होता है। रंग में इस परिवर्तन से यह पता चलता है कि इन विलयनों में आयोडीन अणुओं में रासायनिक अभिक्रिया हुई है। प्रथम विलयन में KI_3, पोटैसियम ट्राइ-आयोडाइड, जो एक भूरा यौगिक है वर्तमान रहता है और दूसरे में ऐलकोहल के साथ निर्मित एक यौगिक।

हाइड्रोजन आयोडाइड, HI : एक रंगविहीन गैस है (गलनांक –50.8° से०, क्वथनांक –35.3° से०) जिसका जल में विलयन हाइड्रॉइडिक अम्ल कहलाता है, जो एक प्रबल अम्ल है।

आवर्तता तथा परमाणु संख्या : हैलोजेनों से आवर्त सारणी का महत्व भलीभाँति परिलक्षित हो जाता है। ये चारों प्राथमिक पदार्थ द्विपरमाणुक अणु, X_2 बनाते हैं, इनके हाइड्रोजन यौगिकों का सूत्र HX है और इनके सोडियम लवणों का सूत्र NaX है। सभी मुक्त तत्व आक्सीकारक हैं और इनकी आक्सीकरण क्षमता का ह्रासमान क्रम इस प्रकार है—F_2, Cl_2, Br_2 ,I_2 ।

परमाणु संख्या में वृद्धि के साथ ही मुक्त तत्वों का रंग पीताभ रंग से गहरा होकर श्याम हो जाता है। कतिपय लवणों में भी यही प्रवृति देखी जाती है; उदारहणार्थ AgF तथा AgCl श्वेत होते हैं, AgBr पीताभ एवं AgI पीला होता है।

सामान्यरूप से अणुओं में परमाणुओं की परमाणु संख्या बढ़ने से द्रवों तथा क्रिस्टलों के अणुओं को परस्पर बद्ध करने वाली क्षीण अन्तराणुक शक्तियों में एकाएक वृद्धि भी देखी जाती है। उदाहरणार्थ, उत्तम गैसों के गलनांकों तथा क्वथनांकों की प्रवृति द्वारा यह परिलक्षित होता है, (देखिए सारणी 5.2)। फलस्वरूप मुक्त हैलोजेनों की भौतिक दशा कठिनता से संघनन होने वाली गैस (फ्लुओरीन) के रूप से सरलता से संघननशील गैस (क्लोरीन) के रूप में और फिर द्रव रूप में (ब्रोमीन) तथा अन्त में ठोस रूप में (आयोडीन) परिवर्तित होती है। हैलोजेनों के गलनांकों में एक आवर्त से दूसरे आवर्त तक पहुँचने में 100° की नियमित वृद्ध होती है और क्वथनांकों में भी इसी प्रकार की वृद्धि देखी जाती है।

हो सकता है कि वर्णनात्मक रसायन का अध्ययन करते समय आप पदार्थों के गुणधर्मों की तुलना आवर्त सारणी में उनके रचक तत्वों के साथ करना चाहें। ऐसे अवसर पर ऊपर वर्णित विधि उपयोगी सिद्ध हो सकती है।

अभ्यास

13.4 फ्लुओरीन की अधिक मात्रा के साथ मेथेन की अभिक्रिया का समीकरण लिखिए। अभिकारकों तथा अभिक्रियाफलों में कार्बन, हाइड्रोजन तथा आक्सिजन की आक्सीकरण संख्यायें क्या हैं?

13.5 सिलिकन टेट्राफ्लुओराइड की इलेक्ट्रानीय संरचना लिखिए।

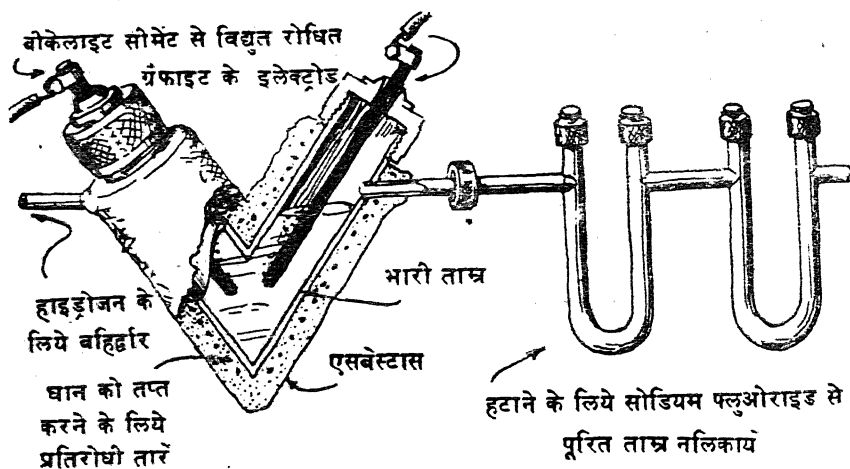
13.6 विद्युत् ऋणात्मकताओं का ध्यान रखते हुए, क्या आप यह बता सकते हैं कि सिलिका काँच, SiO_2, जैसे काँच को तो हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल प्रभावित कर देता है किन्तु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल नहीं करता? (Si—F बन्ध के स्थायित्व की तुलना Si—Cl बन्ध से कीजिए।

13.7 ऐसबेस्टास के सूत्र को $Ca_2Mg_5Si_8O_{24}H_2$ मानते हुए, इस पर अधिक फ्लुओरीन के साथ अभिक्रिया के फलस्वरूप बने अभिक्रियाफलों की सूची बनाइए। इस अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।

13.8 हाइड्रोजन क्लोराइड की विवेचना के अन्तर्गत दी गई अभिक्रिया के द्वारा 22.4 लिटर हाइड्रोजन क्लोराइड (मानक अवस्थाओं पर) बनाने के लिये कितने ग्राम लवण तथा कितने ग्राम सल्फ्यूरिक अम्ल (शुद्ध H_2SO_4) की आवश्यकता होगी ?

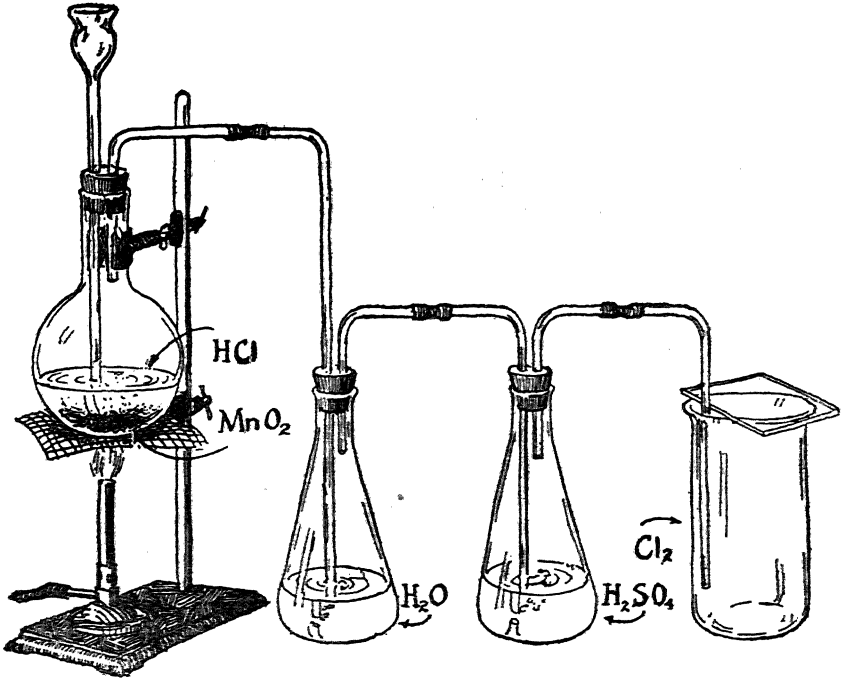
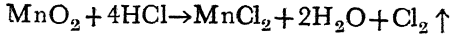
13-3 तात्विक हैलोजेनों का निर्माण

फ्लुओरीन तैयार करने की प्रारम्भिक विधि में प्लैटिनम तथा इरिडियम के मिश्र धातु से निर्मित पात्र में हाइड्रोजन फ्लुओराइड, HF द्रव में पोटैसियम फ्लुओराइड विलयन का विद्युत्अपघटन किया जाता था। इसके पश्चात् यह ज्ञात हुआ कि यही कार्य ताम्र से भी निकाला जा सकता है। फ्लुओरीन ताम्र पर आक्रमण तो करता है किन्तु ताम्र फ्लुओराइड की एक ऊपरी तह बन जाती है जो नलिका को संक्षारण से आगे बचाती है।

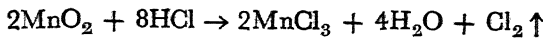
प्रयोगशाला में फ्लुओरीन बनाने की आधुनिक विधि को चित्र 13.1 द्वारा प्रदर्शित किया गया है। पात्र को अत्यन्त शुष्क पोटैसियम हाइड्रोजन फ्लुओराइड KHF_2 से भर दिया

चित्र 13.1 पोटैसियम हाइड्रोजन फ्लुओराइड के विद्युतअपघटन द्वारा फ्लुओरीन तैयार करने का उपकरण।

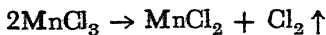
जाता है और फिर ताम्र नलिका के चारों ओर लपेटे अभिरोधक तारों द्वारा विद्युत् प्रवाहित करके इसे पिघलाया जाता है। फिर ग्रेफाइट के दो इलेक्ट्रोडों के मध्य दिष्ट विभव व्यवहृत किया जाता है जिससे बाईं ओर के कैथोड पर हाइड्रोजन मुक्त होती है और ऐनोड पर क्लोरीन। फ्लुओरीन गैस में से हाइड्रोजन फ्लुओराइड को विलग करने के लिए इसे सोडियम फ्लुओराइड से भरी हुई यू-नलिका से होकर प्रविष्ट होने दिया जाता है जिससे यह हाइड्रोजन फ्लुओराइड से संयोग करके एक क्रिस्टलीय पदार्थ, सोडियम हाइड्रोजन फ्लुओराइड $NaHF_2$ बनाती है।

प्रयोगशाला में क्लोरीन को मैंगनीज़ डाइ आक्साइड अथवा पोटैसियम परमैंगनेट द्वारा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का आक्सीकरण कराकर सुगमतापूर्वक तैयार किया जाता है। जैसा कि चित्र 13.2 में दिखाया गया है, मैंगनीज़ डाइ आक्साइड को एक पलिघ में रखकर उस पर एक कीप से हाइड्रोक्लोरिक अम्ल डालते हैं। निम्न समीकरण के अनुसार क्लोरीन मुक्त होती है :

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2 \uparrow$$

चित्र 13.2 हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा मैंगनीज़ डाइआक्साइड की अभिक्रिया द्वारा क्लोरीन की तैयारी।

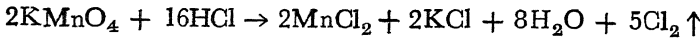
यह समीकरण सम्पूर्ण अभिक्रिया को प्रदर्शित करता है जो वास्तव में दो अवस्थाओं में सम्पन्न होती है। कमरे के ताप पर मैंगनीज़ चतुः घनात्मक दशा से त्रिघनात्मक दशा में अपचित होता है और संगत मात्रा में क्लोरीन मुक्त होती है—

$$2MnO_2 + 8HCl \rightarrow 2MnCl_3 + 4H_2O + Cl_2 \uparrow$$

यदि मिश्रण को और गरम किया जाय तो आगे और अभिक्रिया होती है जिसमें मैंगनीज़ अपचित होकर द्विघनात्मक दशा में परिणत हो जाता है—

$$2MnCl_3 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 \uparrow$$

उन्मुक्त क्लोरीन को जल की अल्प मात्रा में से होकर बुदबुदाया जाता है जिससे हाइड्रोजन क्लोराइड विलय हो जाय और फिर इसे सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल में से होकर

बुदबुदाया जाता है जिससे जलवाष्प समाप्त हो जाय। यह गैस वायु से दुगुने से भी अधिक भारी है (अणुभार 71, वायु का औसत अणुभार 29) फलतः इसे वायु के ऊर्ध्व-विस्थापन द्वारा एकत्र किया जा सकता है।

इसी प्रकार से पोटैसियम परमैंगनेट द्वारा क्लोरीन का निर्माण किया जाता है। अन्तर केवल इतना ही है कि अभिक्रिया मिश्रण को गरम करने की आवश्यकता नहीं पड़ती। चित्र 13.2 की भाँति के उपकरण के एक पलिघ में पोटैसियम परमैंगनेट के क्रिस्टलों को रखा जाता है। अन्तर इतना ही रहता है कि जिस कीप से हाइड्रोक्लोरिक अम्ल डाला जाता है उसमें एक टोंटी लगी रहती है। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को कीप में बूँद-बूँद करके गिरने देते हैं और जब अभिक्रिया तीव्र गति से चालू हो जाती है तो टोंटी को बन्द कर देते हैं। सम्पूर्ण अभिक्रिया का समीकरण इस प्रकार है:—

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O + 5Cl_2 \uparrow$$

इसी उपकरण में विरंजक चूर्ण (ब्लीचिंग पाउडर) पर सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया कराकर क्लोरीन प्राप्त की जा सकती है।

व्यापारिक उपयोग के लिये पिघले सोडियम क्लोराइड (जैसा कि अध्याय 10 में वर्णित है) या लवण-जल के विद्युत्अपघटन द्वारा क्लोरीन तैयार की जाती है।

ब्रोमीन : प्रयोगशाला में ब्रोमीन का निर्माण सोडियम ब्रोमाइड तथा मैंगनीज डाइ आक्साइड के मिश्रण में (चित्र 13.2 में दिखाये गये उपकरण में) सल्फ्यूरिक अम्ल की अभिक्रिया से किया जा सकता है। अभी हाल तक व्यापारिक रूप में प्रयुक्त अधिकांश ब्रोमीन इसी विधि से तैयार किया जाता था। सोडियम ब्रोमाइड तथा ब्रोमाइड जर्मनी के स्टासफुर्ट की खानों से अथवा पूर्वी और मध्यवर्ती संयुक्त राज्य अमेरिका के कुंओं से बाहर निकाले गये लवण-जल से प्राप्त किया जाता था। पिछले 25 वर्षों में ब्रोमीन की उत्पादित मात्रा में प्रचुर वृद्धि हुई है और अब प्रतिवर्ष 10,000 टन से भी अधिक मात्रा में ब्रोमीन तैयार किया जाता है।

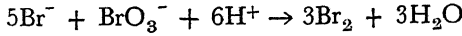
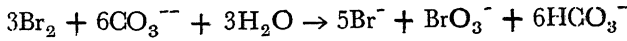
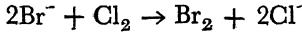
इस प्रकार से प्राप्त अधिकांश ब्रोमीन को एथिलीन डाइ ब्रोमाइड, $C_2H_4Br_2$ में परिवर्तित कर देते हैं जो टेट्राएथिल लेड $(C_2H_5)_4Pb$ के साथ-साथ "एथिल गैस" का भी एक महत्वपूर्ण रचक है। टेट्राएथिल लेड में महत्वपूर्ण प्रत्याघात का गुणधर्म विद्यमान है किन्तु इसके लगातार प्रयोग करते रहने से धात्विक सीस के निक्षेपण से मोटर को क्षति पहुँच सकती है, जब तक कि इस निक्षेप को हटाने की कोई विधि न ढूँढ़ निकाली जाय। एथिलीन डाइ ब्रोमाइड जो गैसोलीन में मिला रहता है, दहन के उपरान्त ब्रोमीन उत्पन्न करता है जो सीस से संयोग करके सीस ब्रोमाइड, $PbBr_2$ के रूप में पृथक् हो जाता है।

इस कार्य के लिए तथा अन्य उपयोगों के लिये आवश्यक ब्रोमीन की वृहत् मात्रा आजकल समुद्री जल में से इस तत्व को पृथक करके प्राप्त की जाती है क्योंकि समुद्री जल में प्रति दस लाख अंश जल में ब्रोमाइड आयन के रूप में ब्रोमीन का 70 अंश विद्यमान है। इस निष्कासन-विधि में चार चरण हैं :—

ब्रोमाइड आयन को मुक्त ब्रोमीन में परिवर्तित करने के लिये क्लोरीन द्वारा आक्सीकरण; विलयन में से ब्रोमीन विलग करने के लिये इसमें वायु की धारा का बुदबुदीकरण; सोडियम कार्बोनेट विलयन में से होकर बुदबुदाकर वायु में से ब्रोमीन का अवशोषण तथा विलयन को सल्फ्यूरिक अम्ल से अभिकृत करके तात्विक ब्रोमीन की उन्मुक्ति। क्रमानुसार अभिक्रियाओं के समीकरण इस प्रकार हैं:—

$$2Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

$$3Br_2 + 6CO_3^{--} + 3H_2O \rightarrow 5Br^- + BrO_3^- + 6HCO_3^-$$

$$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

इस अम्लीय अभिक्रिया मिश्रण को उबाला जाता है और वाष्प में से ब्रोमीन को सघनित कर लिया जाता है।

ब्रोमाइड से ब्रोमीन प्राप्त करने की ऊपर वर्णित विधि के अनुसार प्रयोगशाला में आयोडीन की भी प्राप्ति सरलतापूर्वक की जा सकती है।

अभ्यास

13.9 पोटैसियम हाइड्रोजन फ्लुओराइड के विद्युत्अपघटन द्वारा फ्लुओरीन बनाने की इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं को तथा सम्पूर्ण अभिक्रिया को लिखिए।

13.10 9650 सेकन्ड में 10 ऐम्पीयर धारा द्वारा 0° से० तथा 1 वायु० पर कितने लिटर फ्लुओरीन प्राप्त होगी ?

13.11 जलीय विलयन में हाइड्रोजन आयन तथा क्लोराइड आयन के साथ परमैंगनेट आयन, MnO_4^- की अभिक्रिया द्वारा क्लोरीन बनने के समीकरण लिखिए। (इसमें मैंगनीज (II) आयन, Mn^{++} भी एक अभिक्रियाफल होगा)

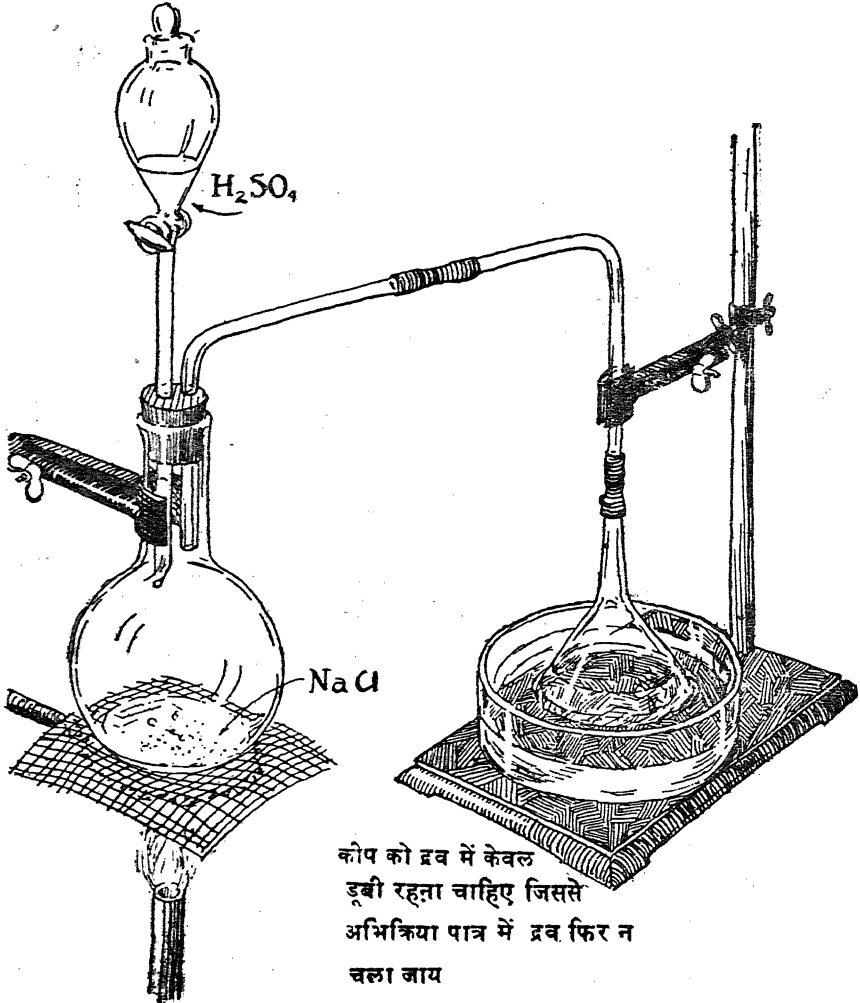
13.12 टेट्राएथिल लेड के दहन से कार्बन डाइ आक्साइड, जल तथा लेड (सीस) एथिलीन डाइब्रोमाइड के दहन से कार्बन डाइआक्साइड, जल तथा ब्रोमीन और लेड (सीसा) तथा ब्रोमीन से लेड (II) ब्रोमाइड बनने के समीकरण लिखिए। ये अभिक्रियायें गैसोलीन इंजिन में एथिल गैसोलीन प्रयुक्त करने पर सम्पन्न होती हैं।

13.13 परिकलन द्वारा बताइये कि एथिल गैसोलीन में प्रति ग्राम एथिल लेड के अनुसार कितने ग्राम एथिलीन डाइ ब्रोमाइड की आवश्यकता होगी।

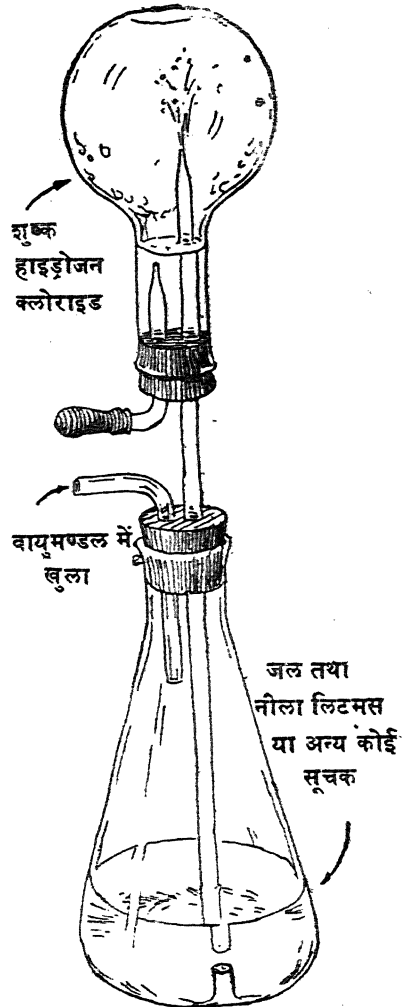
13.14 आयोडीन बनाने के लिए सल्फ्यूरिक अम्ल, मैंगनीज़ डाइ आक्साइड तथा सोडियम आयोडाइड की अभिक्रिया के समीकरण लिखिए।

13-4 हाइड्रोजन हैलाइडों का निर्माण

अनुभाग 13.2 में बताया जा चुका है कि फ्लुओराइड को सल्फ्यूरिक अम्ल से अभिकृत करके **हाइड्रोजन फ्लुओराइड**, HF तैयार किया जाता है। सामान्यतया यह अभिक्रिया सीसे की तश्तरी या प्लैटिनम की तश्तरी में की जाती है किन्तु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के व्यापारिक उत्पादन में यही क्रिया एक लोह पात्र में सम्पन्न की जाती है जो सीसे के बक्सों की एक श्रृंखला से जुड़ा रहता है और जिनमें जल भरा रहता है। यह जल हाइड्रोजन फ्लुओराइड को विलयित करके जलीय हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल बनाता है। पोटैसियम हाइड्रोजन फ्लुओराइड, KHF_2 को गरम करने से विशुद्ध एवं निर्जल हाइड्रोजन फ्लुओराइड प्राप्त किया जा सकता है। लवण को पोटैसियम फ्लुओराइड विलयन में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाकर इसे सुगमतापूर्वक क्रिस्टलित किया जा सकता है।

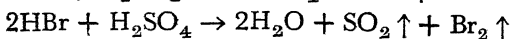
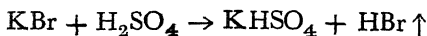
सोडियम क्लोराइड तथा सल्फ्यूरिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा **हाइड्रोजन क्लोराइड** तैयार किया जाता है। इस कार्य के लिए चित्र 13.3 में प्रदर्शित उपकरण प्रयुक्त किया जा सकता है। जैसा कि चित्र में दिखाया गया है सल्फ्यूरिक अम्ल को सोडियम क्लोराइड पर चूने दिया जाता है। सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल जल को अवशोषित कर लेता है अतः उन्मुक्त गैस शुष्क होती है और इसे वायु के ऊर्ध्व विस्थापन द्वारा बोतलों में संग्रहीत कर सकते हैं। यदि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का विलयन तैयार करना हो तो गैस को जल तक ले जाते समय सावधानी बरतनी होगी अन्यथा जल में इसकी अत्यधिक विलेयता के कारण विलयन अभिक्रिया पात्र में पहुँच जावेगा। चित्र में इसे रोकने की सुरक्षा-युक्ति प्रदर्शित है। इसमें एक

चित्र 13.3 हाइड्रोजन क्लोराइड तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तैयार करने का उपकरण।

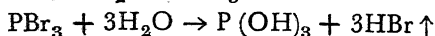
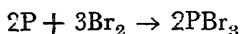
औंधी कीप होती हैं जिसमें से होकर गैस को जल से भीतर पहुचाते हैं। कीप का मुँह जल के भीतर कुछ ही गहराई तक डुबाया रहता है जिससे विलयन के ऊपर चढ़ते समय जल का तल इतने नीचे चला जाता है कि कीप में वायु प्रवष्टि होने लगती है। ठंडे सल्फ्यूरिक अम्ल तथा सोडियम क्लोराइड की अभिक्रिया से सोडियम हाइड्रोजन सल्फेट, $NaHSO_4$ निर्मित होता है।

जल में हाइड्रोजन क्लोराइड की अत्यधिक विलेयता प्रदर्शित करने के लिए एक मनोरंजक प्रयोग किया जा सकता है। यह प्रयोग **हाइड्रोजन क्लोराइड निर्झर** कहलाता है और इसमें चित्र 13.4 में प्रदर्शित उपकरण प्रयुक्त होता है। हाइड्रोजन क्लोराइड से भरे पलिघ

चित्र 13.4 हाइड्रोजन क्लोराइड निर्भर। इसी प्रयोग के अमोनिया को साथ भी दुहराया जा सकता है।

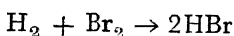
को जिसमें दो छिद्र वाली डाठ लगी होती है और एक छिद्र में रबर बल्ब युक्त विन्दुक (ड्रापर) लगा होता है, एक काँच नली के ऊपर रख दिया जाता है जो स्वयं नीचे स्थित पलिघ में जल की सतह के भीतर डूबी रहती है और ऊपरी सिरे पर सुण्डाकार होती है। छोटे से रबर बल्ब को दबाकर अभिक्रिया प्रारम्भ की जाती है—इससे ऊपरी पलिघ में पानी की कुछ बूँदे पहुँच जाती हैं। तुरन्त ही इस जल में हाइड्रोजन क्लोराइड का विलयन बन जाता है जिससे दाब में ह्रास आ जाता है और नीचे पलिघ में से जल एक शीघ्रगामी धारा के रूप में ऊपरी पलिघ की ओर खिचने लगता है।

हाइड्रोजन फ्लुओराइड तथा हाइड्रोजन क्लोराइड के लिए प्रयुक्त विधियों से जिनमें सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा इनके किसी एक लवण में से अम्ल का विस्थापन होता है विशुद्ध **हाइड्रोजन ब्रोमाइड** नहीं तैयार हो सकता। कमरे के ताप पर ही सल्फ्यूरिक अम्ल एक पर्याप्त प्रबल आक्सीकारक के रूप में होता है जिससे कुछ हाइड्रोजन ब्रोमाइड आक्सीकृत हो जाती है और इसमें ब्रोमीन तथा सल्फर डाइ आक्साइड अपमिश्रित हो जाते हैं। जब इस विधि से हाइड्रोजन ब्रोमाइड बनाने का प्रयत्न किया जाता है तो निम्न अभिक्रियायें होती हैं :—

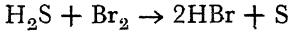
$$KBr + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HBr\uparrow$$
$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + SO_2\uparrow + Br_2\uparrow$$

सल्फ्यूरिक अम्ल के स्थान पर हम फास्फोरिक अम्ल का प्रयोग कर सकते हैं किन्तु प्रयोगशाला में फास्फोरस ट्राइब्रोमाइड PBr_3 के विद्युतअपघटन द्वारा हाइड्रोजन ब्रोमाइड तैयार करने की प्रथा है। इस अभिक्रिया को पूरा करने के लिए पहले लाल फास्फोरस को आर्द्र बालू के साथ मिश्रित करके, मिश्रण को एक पलिघ में भर लिया जाता है जिसमें एक विन्दुपाती कीप तथा एक निकास नली लगी होती है और ब्रोमीन को लाल फास्फोरस के ऊपर टपकने दिया जाता है। फास्फोरस तथा ब्रोमीन तुरन्त अभिक्रिया करके फास्फोरस ट्राइब्रोमाइड निर्मित करते हैं जो उपस्थित जल के द्वारा अविलम्ब जल-अपघटित हो जाता है :—

$$2P + 3Br_2 \rightarrow 2PBr_3$$
$$PBr_3 + 3H_2O \rightarrow P(OH)_3 + 3HBr\uparrow$$

जो गैस निकलती है वह यू-नलिका में से होकर प्रवाहित की जाती है। इसमें काँच के मनकों (टुकड़ों) के साथ लाल फास्फोरस भरा रहता है, जो गैस द्वारा वाहित ब्रोमीन के साथ संयोग करता है। हाइड्रोजन ब्रोमाइड को वायु के ऊर्ध्व-विस्थापन द्वारा एकत्र किया जा सकता है अथवा चित्र 13.3 में प्रदर्शित सुरक्षा-युक्ति के प्रयोग द्वारा पानी में अवशोषित करके हाइड्रोब्रोमिक अम्ल बनाया जा सकता है।

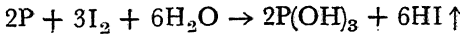
हाइड्रोजन ब्रोमाइड को तत्वों के प्रत्यक्ष संयोजन द्वारा भी निर्मित कर सकते हैं। यदि जल अवगाह के ऊपर 38° से० तक गरम किये गये एक पलिघ में भरे ब्रोमीन में हाइड्रोजन की धारा बुदबुदाई जाय, तो जो गैस मिश्रण प्राप्त होगा उसमें हाइड्रोजन तथा ब्रोमीन में समअणुक समानुपात होगा। इस गैस को प्लैटिनीकृत सिलिसिक अम्ल में से होकर प्रविष्ट किया जा सकता है, जो एक उत्प्रेरक का काम करता है। इससे हाइड्रोजन तथा ब्रोमीन का संयोजन हो जाता है ;—

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

इसी अभिक्रिया को सरंध्र मृदा-पट्टिका के खण्डों से पूरित गरम की गई एक नलिका में भी सम्पन्न किया जा सकता है।

हाइड्रोजन सल्फाइड द्वारा ब्रोमीन के अपचयन से भी हाइड्रोजन ब्रोमाइड तैयार हो सकता है :

$H_2S + Br_2 \rightarrow 2HBr + S$

निर्मित गैस को लाल फास्फोरस के ऊपर प्रवाहित करके इसमें से ब्रोमीन को पृथक् किया जा सकता है, जिसका वर्णन प्रथम विधि में दिया हुआ है।

हाइड्रोजन आयोडाइड को जो हाइड्रोजन ब्रोमाइड से भी अधिक सरलतापूर्वक आक्सीकृत हो जाता है, इसी प्रकार की विधियों द्वारा तैयार कर सकते हैं। निर्माण की प्रचलित विधि में जल, आयोडीन तथा लाल फास्फोरस की अभिक्रियायें सम्मिलित हैं। आयोडीन तथा लाल फास्फोरस को मिश्रित करके पलिघ में भर देते हैं और एक विन्दुपाती कीप द्वारा जल प्रविष्ट किया जाता है। जो अभिक्रिया होती है वह इस प्रकार है :

$2P + 3I_2 + 6H_2O \rightarrow 2P(OH)_3 + 6HI\uparrow$

अभ्यास

13.15 सोडियम हाइड्रोजन सल्फेट तथा सोडियम क्लोराइड के मिश्रण को गरम करके हाइड्रोजन क्लोराइड तैयार किया गया। इस अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।

13.16 सोडियम अयोडाइड तथा सल्फ्यूरिक अम्ल के द्वारा विशुद्ध हाइड्रोजन आयोडाइड क्यों नहीं प्राप्त हो सकता ? इन दोनों पदार्थों के मिलाने पर जो दो अभिक्रियायें होंगी उनके समीकरण लिखिए।

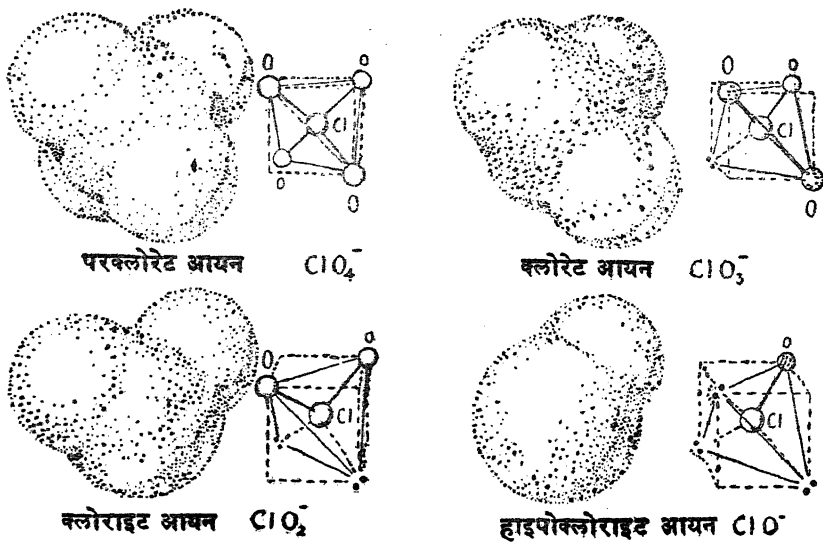
13.17 ऊपर यह कहा गया हैं कि यदि 38° से० पर ब्रोमीन में से होकर हाइड्रोजन की धारा बुदबुदाई जाय तो उत्पन्न गैस मिश्रण में H_2 तथा Br_2 समआणुक होते हैं। 38° से० पर द्रव ब्रोमीन का वाष्प दाब क्या होगा ? (उत्तर=लगभग 380 मिमी० Hg)

13-5 क्लोरीन के आक्सिजन अम्ल तथा आक्साइड

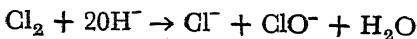
क्लोरीन के आक्सिजन अम्लों एवं उनके ऋणायनों के सूत्र तथा नाम निम्न हैं :

$HClO_4$ परक्लोरिक अम्ल	ClO_4^- परक्लोरेट आयन
$HClO_3$ क्लोरिक अम्ल	ClO_3^- क्लोरेट आयन
$HClO_2$ क्लोरस अम्ल	ClO_2^- क्लोराइट आयन
$HClO$ हाइपोक्लोरस अम्ल	ClO^- हाइपोक्लोराइट आयन

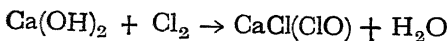
चित्र 13.5 में इन चार ऋणायनों की इलेक्ट्रानीय संरचनायें प्रदर्शित हैं।

निम्न अनुभागों में इन अम्लों तथा इनके लवणों एवं क्लोरीन के आक्साइडों की भी विवेचना हैलोजेन की बढ़ती हुई आक्सीकरण संख्या के अनुसार की गई है।

चित्र 13.5 क्लोरीन के चार आक्सिजन अम्लों के आयनों की संरचना।

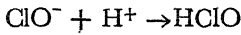
हाइपोक्लोरस अम्ल तथा हाइपोक्लोराइट : हाइपोक्लोरस अम्ल, तथा इसके अधिकांश लवण केवल जलीय विलयन में ज्ञात हैं। यदि विलयन को सान्द्रित किया जाता है तो वे विच्छेदित हो जाते हैं। जब सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में क्लोरीन बुदबुदाई जाती है तो क्लोराइड आयन तथा हाइपोक्लोराइट आयन का मिश्रण प्राप्त होता है।

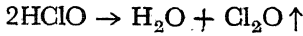
$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$$

इस विधि से निर्मित अथवा सोडियम क्लोराइड विलयन के विद्युत्‌अपघटन द्वारा निर्मित **सोडियम हाइपोक्लोराइड** NaClO विलयन एक प्रचलित घरेलू जीवाणुनाशक एवं विरंजक है। हाइपोक्लोराइट आयन एक सक्रिय आक्सीकारक होता है और यही आक्सीकरण शक्ति इसकी जीवाणुनाशक एवं विरंजक क्रियाशीलता का मूल कारक है।

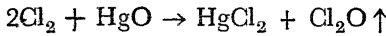
विरंजक चूर्ण (ब्लीचिंग पाउडर) एक यौगिक है जो कैल्सियम हाइड्रोक्साइड के ऊपर क्लोरीन प्रवाहित करने से प्राप्त होता है :

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow CaCl(ClO) + H_2O$$

CaCl(ClO) सूत्र, जो कि व्यापारिक विरंजक चूर्ण के संघटन के सन्निकट है यह इंगित करता है कि यह कैल्सियम क्लोराइड हाइपोक्लोराइट है जिसमें दो ऋणआयन हैं—Cl^- तथा ClO^-। विरंजक चूर्ण एक श्वेत, सूक्ष्मतः चूर्णित पदार्थ है जिसमें क्लोरीन की गंध आती रहती है क्योंकि वायु के जलवाष्प के द्वारा यह अपघटित हो जाता है। कभी-कभी इसे "चूने का क्लोराइड"—इस भ्रान्त नाम से पुकारते हैं। यह घरेलू जीवाणुनाशक एवं विरंजक के रूप में प्रयुक्त होता है। पहले यह कागज़ की लुगदी एवं बुने हुये वस्त्रों के विरंजन में औद्योगिक रूप में प्रयुक्त होता था किन्तु अब इसके स्थान पर द्रव क्लोरीन प्रयुक्त होने लगा है। विशुद्ध **कैल्सियम हाइपोक्लोराइट**, $Ca(ClO)_2$ भी तैयार किया जाता है और विरंजक चूर्ण के रूप में काम में लाया जाता है।

हाइपोक्लोरस अम्ल एक क्षीण (तनु) अम्ल है। हाइपोक्लोराइट विलयन में किसी अन्य अम्ल जैसे कि सल्फ्यूरिक अम्ल को मिलाने पर प्राप्त विलयन में HClO अणु तथा बहुत ही कम हाइपोक्लोराइट आयन ClO^- पाये जाते हैं :—

$$ClO^- + H^+ \rightarrow HClO$$

डाइक्लोरीन मोनोऑक्साइड, Cl_2O एक पीली गैस है जो हाइपोक्लोरस अम्ल को अंशतः निर्वातित प्रणाली में (प्रह्लासित दाब पर) मन्द मन्द गरम करने से :

$$2HClO \rightarrow H_2O + Cl_2O\uparrow$$

अथवा मरक्यूरिक आक्साइड के ऊपर क्लोरीन प्रवाहित करने पर प्राप्त होती है :—

$$2Cl_2 + HgO \rightarrow HgCl_2 + Cl_2O\uparrow$$

यह गैस 4° से० पर द्रव में संघनित हो जाती है। यह हाइपोक्लोरस अम्ल का एन-हाइड्राइड है अर्थात् यह जल से अभिक्रिया करके हाइपोक्लोरस अम्ल बनाती है :

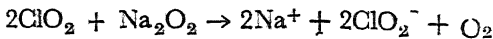
$$Cl_2O + H_2O \rightarrow 2HClO$$

क्लोरीन मोनोऑक्साइड की इलेक्ट्रानीय संरचना $:\ddot{O}(-\ddot{\underset{..}{Cl}}:)-\ddot{\underset{..}{Cl}}:$ है जिसमें क्लोरीन तथा आक्सिजन की यह संयोजकतायें क्रमशः 1 तथा 2 हैं।

क्लोरस अम्ल तथा क्लोराइट : जब क्लोरीन डाइ आक्साइड, ClO_2, को सोडियम हाइड्रोक्साइड या अन्य क्षारीय विलयन में प्रविष्ट करते हैं तो क्लोराइट आयन तथा क्लोरेट आयन बनते हैं :

$$2ClO_2 + 2OH^- \rightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$

यह एक स्वतः आक्सी-अपचयन अभिक्रिया है जिसमें क्लोरीन, जिसकी आक्सीकरण संख्या क्लोरीन डाइ आक्साइड में +4 है, एक ही साथ +3 तथा +5 आक्सीकरण संख्याओं में अपचित तथा आक्सीकृत होती है। सोडियम परऑक्साइड विलयन में क्लोरीन डाइ आक्साइड प्रवाहित करके विशुद्ध सोडियम क्लोराइट $NaClO_2$ तैयार किया जा सकता है:

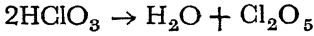
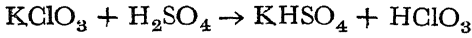
$$2ClO_2 + Na_2O_2 \rightarrow 2Na^+ + 2ClO_2^- + O_2$$

इस अभिक्रिया में परऑक्साइड में वर्तमान आक्सिजन अपचायक का काम करती है जिससे क्लोरीन की आक्सीकरण संख्या +4 से घटकर +3 हो जाती है।

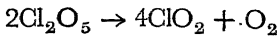
सोडियम क्लोराइट एक क्रियाशील विरंजक है जो बुने हुए वस्त्रों के उत्पादन में प्रयुक्त होता है।

क्लोरीन डाइ आक्साइड : क्लोरीन डाइ आक्साइड, ClO_2 ही चतुः धनात्मक क्लोरीन का एकमात्र यौगिक है। यह एक रक्तिम पीत गैस है जो अत्यन्त विस्फोटक है अतः सरलतापूर्वक क्लोरीन तथा आक्सिजन में विच्छेदित हो जाती है। इस अभिक्रिया की प्रचण्डता के कारण क्लोरेट अथवा क्लोरेट युक्त किसी शुष्क मिश्रण में सल्फ्यूरिक अम्ल अथवा अन्य कोई सान्द्र अम्ल डालना अत्यन्त भयावह है।

पोटैसियम क्लोरेट, $KClO_3$ में सावधानी से सल्फ्यूरिक अम्ल डालने से क्लोरीन डाइ आक्साइड प्राप्त होती है। यह आशा की जा सकती है इस मिश्रण की अभिक्रिया द्वारा क्लोरिक अम्ल $HClO_3$ उत्पन्न होगा और फिर सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्जलीकारक होने के कारण क्लोरिक अम्ल का ऐनहाइड्राइड, Cl_2O_5 उत्पन्न होगा :

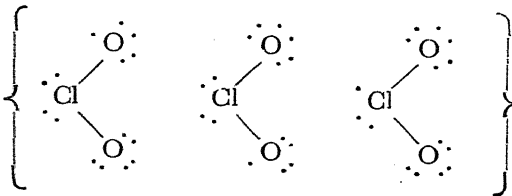
$$KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HClO_3$$

$$2HClO_3 \rightarrow H_2O + Cl_2O_5$$

किन्तु डाइक्लोरो पेंटाआक्साइड, Cl_2O_4, अत्यन्त अस्थायी है—इसकी उपस्थिति की आज तक पुष्टि नहीं की जा सकी। यदि यह बनता भी हो तो तुरन्त क्लोरीन डाइ आक्साइड तथा आक्सिजन में अपघटित हो जाता है।

$$2Cl_2O_5 \rightarrow 4ClO_2 + O_2$$

सम्पूर्ण अभिक्रिया को हम इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$4KClO_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow 4KHSO_4 + 4ClO_2\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$$

क्लोरीन डाइ आक्साइड एक **विषम अणु** है, अर्थात् ऐसा अणु जिसमें इलेक्ट्रानों की संख्या विषम होती है। सन् 1916 में जी० एन० लेविस ने यह संकेत किया कि विषम अणु अत्यन्त दुर्लभ हैं (संक्रमण तत्वों के अणुओं को छोड़कर)। वे सामान्यतः रंगयुक्त और सदैव समचुम्बकीय (चुम्बक द्वारा आकृष्ट्य) होते हैं। क्लोरीन डाइ आक्साइड के लिए चाहे जो भी इलेक्ट्रानीय संरचना लिखी जाय, उसमें एक असहचरित इलेक्ट्रान बच रहता है। सम्भवतः यह असहचरित इलेक्ट्रान तीन परमाणुओं के मध्य में संस्पंदित होता रहता है, जिससे अणु की इलेक्ट्रानीय संरचना **संस्पंदन संकर** होती है :

O O O
Cl Cl Cl
O O O

पिछले अनुभाग में बताया जा चुका है कि जब क्लोरीन डाइ आक्साइड को किसी क्षारीय विलयन में विलयित किया जाता है तो क्लोरेट आयन तथा क्लोराइट आयन बनते हैं।

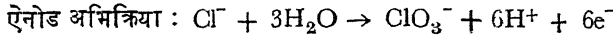
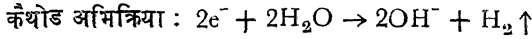
क्लोरिक अम्ल तथा उसके लवण : क्लोरिक अम्ल, $HClO_3$ एक अस्थायी अम्ल है जो अपने लवणों के ही समान एक प्रबल आक्सीकारक है। क्लोरिक अम्ल का सबसे महत्वपूर्ण लवण **पोटैसियम क्लोरेट** $KClO_3$ है जिसे पोटैसियम हाइड्रोक्साइड के गरम विलयन में अधिक क्लोरीन प्रवाहित करके अथवा हाइपोक्लोराइट आयन तथा पोटैसियम आयन युक्त विलयन को गरम करके प्राप्त किया जाता है :

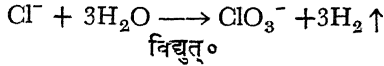
$$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$$

इस अभिक्रिया में उत्पन्न पोटैसियम क्लोराइड को क्रिस्टलन द्वारा पोटैसियम क्लोरेट से पृथक् किया जा सकता है क्योंकि निम्न ताप पर क्लोरेट की विलयेता क्लोराइड की अपेक्षा अत्यन्त न्यून है (0° से० पर 100 ग्राम जल में क्रमशः 3 ग्रा० तथा 28 ग्रा०)। पोटैसियम क्लोरेट बनाने की सस्ती विधि है पोटैसियम क्लोराइड विलयन का विद्युत् अपघटन,

जिसके अक्रिय इलेक्ट्रोड प्रयुक्त होते हैं और विलयन को हिलाते रहते हैं। इलेक्ट्रोड अभिक्रियायें इस प्रकार हैं :

कैथोड अभिक्रिया : $2e^- + 2H_2O \rightarrow 2OH^- + H_2\uparrow$

ऐनोड अभिक्रिया : $Cl^- + 3H_2O \rightarrow ClO_3^- + 6H^+ + 6e^-$

हिलाये हुये विलयन में हाइड्रोक्साइड आयन तथा हाइड्रोजन आयन एक दूसरे के सम्पर्क में आते हैं और संयोग करके जल बनाते हैं। सम्पूर्ण अभिक्रिया यों हैं।

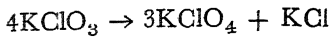
$$Cl^- + 3H_2O \xrightarrow[\text{विद्युत्}]{} ClO_3^- + 3H_2\uparrow$$

पोटैसियम क्लोरेट एक श्वेत क्रिस्टलीय पदार्थ है जिसका प्रयोग दियासलाइयों, आतिशबाजियों में आक्सीकारक के रूप में तथा रंगों के उत्पादन में होता है :—

इसी प्रकार के एक अन्य लवण **सोडियम क्लोरेट** $NaClO_3$ के विलयन को घासपातनाशी के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। इसके लिए पोटैसियम क्लोरेट भी सोडियम क्लोरेट के ही समतुल्य गुणकारी होता है, फिर भी पोटैसियम लवण की अपेक्षा सोडियम लवण सस्ते होते हैं जिसके कारण जहाँ केवल ऋणआयन की आवश्यकता होती है, प्रायः इन्हीं लवणों का प्रयोग किया जाता है। कभी कभी सोडियम लवणों के गुणधर्म असन्तोषजनक होते हैं, यथा प्रस्वेदन (वायु से जल को आकर्षित करके विलयन बनाना) जिसमें पोटैसियम लवण अधिक मूल्यवान होने पर भी कतिपय प्रयोगों के लिए उपयुक्त सिद्ध होते हैं।

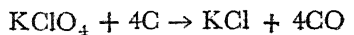
अपचायकों के साथ मिलाने पर सभी क्लोरेट संवेदनशील विस्फोटक मिश्रण बनाते हैं अतः **उन्हें छूते समय काफी सतर्कता बरतनी चाहिए**। सोडियम क्लोरेट को घासपातनाशी के रूप में प्रयुक्त करते समय भय बना रहता है क्योंकि कोई भी ज्वलनशील पदार्थ, जैसे कि लकड़ी या वस्त्र, जब सोडियम परक्लोरेट विलयन से संतृप्त होने के पश्चात् सूखेगा तो घर्षण द्वारा जल उठेगा। साथ ही, क्लोरेट को गंधक, लकड़ी के कोयले या अन्य अपचायकों के साथ पीसना भी घातक है।

परक्लोरिक अम्ल तथा परक्लोरेट

पोटैसियम परक्लोरेट, $KClO_4$: यह पोटैसियम क्लोरेट को उसके गलनांक तक गरम करने पर प्राप्त होता है :—

$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$$

इस ताप पर उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में बहुत ही कम विघटन हो पाता है और आक्सिजन निस्सृत होती है। पोटैसियम क्लोराइड, पोटैसियम हाइपोक्लोराइट अथवा पोटैसियम क्लोरेट के विलयनों का दीर्घ अवधि तक विद्युत्अपघटन करके भी पोटैसियम परक्लोरेट प्राप्त किया जा सकता है।

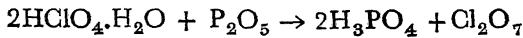
पोटैसियम परक्लोरेट तथा अन्य परक्लोरेट आक्सीकारक हैं किन्तु क्लोरेटों की अपेक्षा कम तीव्र एवं कम भयानक होते हैं। पोटैसियम परक्लोरेट बजूका तथा अन्य राकेटों के नोदन-चूर्ण के रूप में विस्फोटकों में प्रयुक्त होता है। यह मिश्रण पोटैसियम परक्लोरेट तथा कार्बन के साथ एक बन्धक मिलाकर तैयार किया जाता है। इसके जलने पर जो प्रमुख अभिक्रिया होती है वह इस प्रकार है :

$$KClO_4 + 4C \rightarrow KCl + 4CO$$

अजल मैगनीशियम परक्लोरेट, $Mg(ClO_4)_2$ तथा बैरियम परक्लोरेट $Ba(ClO_4)_2$ शोषकों के रूप में प्रयुक्त होते हैं। इन लवणों में जल के लिए अत्यधिक आकर्षण होता है। जल में प्राय: सभी परक्लोरेट अत्यधिक विलेय हैं ; पोटैसियम परक्लोरेट ही अपवादस्वरूप है जिसकी विलेयता अत्यल्प है जो 0° से० पर 0.75 ग्रा०/100 ग्रा० है।

सोडियम परक्लोरेट, $NaClO_4$, विद्युत्अपघटनी विधि से तैयार किया जाता है और घासपात-नाशी के रूप में प्रयुक्त होता है। इसका प्रयोग सोडियम क्लोरेट की अपेक्षा अधिक सुरक्षित होता है। सामान्यत: आक्सीकरणीय पदार्थों के साथ परक्लोरेटों के मिश्रण संगत क्लोरेटों के मिश्रणों की अपेक्षा कम घातक होते हैं।

परक्लोरिक अम्ल, $HClO_4.H_2O$ यह एक रंगविहीन द्रव है जिसे किसी परक्लोरेट विलयन में सल्फ्यूरिक अम्ल डाल कर प्रह्रासित दाब पर आसवित करके प्राप्त किया जाता है। परक्लोरिक अम्ल एक-जलीय (मोनोहाइड्रेट) रूप में आसवित होता है और ठंडा करने पर एक-जलीय (मोनोहाइड्रेट) क्रिस्टल बन जाते हैं। ये क्रिस्टल ऐमोनियम परक्लोरेट, NH_4ClO_4 के समाकृतिक होते हैं और सम्भवत: हाइड्रोनियम परक्लोरेट $(H_3O)^+(ClO_4)^-$ होते हैं।

डाइक्लोरीन हेप्टाआक्साइड Cl_2O_7 : यह परक्लोरिक अम्ल का ऐनहाइड्राइड है। इसे परक्लोरिक अम्ल को प्रबल निर्जलीकारक, P_2O_5 के साथ गरम करके बनाया जाता है :

$$2HClO_4.H_2O + P_2O_5 \rightarrow 2H_3PO_4 + Cl_2O_7$$

यह रंगविहीन, तैलयुक्त द्रव है जिसका क्वथनांक 80° से० है।

यह क्लोरीन का सबसे स्थायी आक्साइड है किन्तु ऊष्मा अथवा आघात से विस्फोट कर जाता है।

अभ्यास

13.18 यदि पोटैसियम हाइड्रोक्साइड विलयन में क्लोरीन प्रवाहित की जाय तो क्लोराइड आयन तथा हाइपोक्लोराइट आयन बनते हैं। यदि विलयन को गरम किया जाता है तो हाइपोक्लोराइट आयनों में स्वत: आक्सीकरण होता है और क्लोरेट आयन तथा क्लोराइड आयन बनते हैं। इन दोनों अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए।

13.19 यदि Cl_2O को जल में मिलाया जाय तो क्या अभिक्रिया होती है ? और यदि जल में ClO_2 मिलाया जाय तो ? यदि जल में Cl_2O_7 मिलाया जाय तो ? क्या इनमें से प्रत्येक आक्साइड को आप अम्ल ऐनहाइड्राइड मानेंगे ?

13-6 ब्रोमीन के आक्सिजन अम्ल तथा आक्साइड

ब्रोमीन केवल दो स्थायी आक्सिजन अम्ल–हाइपोब्रोमस अम्ल तथा ब्रोमिक अम्ल–और उनके लवण बनाता है :

$HBrO$ हाइपोब्रोमस अम्ल $KBrO$ पोटैसियम हाइपोब्रोमाइट

$HBrO_3$ ब्रोमिक अम्ल $KBrO_3$ पोटैसियम ब्रोमेट

इनके बनाने की विधियाँ एवं इनके गुणधर्म संगत क्लोरीन यौगिकों की ही भाँति हैं। ये अपने क्लोरीन अनुरूपों की अपेक्षा क्षीणतर आक्सीकारक हैं।

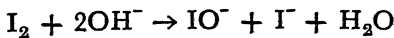
विलयन में ब्रोमाइट आयन, BrO_2^- के वर्तमान होने की सूचना है किन्तु परब्रोमिक अम्ल अथवा किसी परब्रोमेट के बनाने में सफलता नहीं प्राप्त हो सकी।

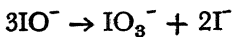
ब्रोमीन के तीन अत्यन्त अस्थायी आक्साइड वर्णित हैं–Br_2O, BrO_2 तथा Br_3O_8। Br_3O_8 की संरचना ज्ञात नहीं है।

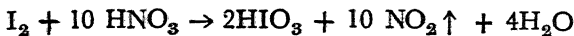
ब्रोमीन के किसी भी आक्सिजन यौगिक का कोई महत्वपूर्ण व्यवहार नहीं होता।

13-7 आयोडीन के आक्सिजन अम्ल एवं आक्साइड

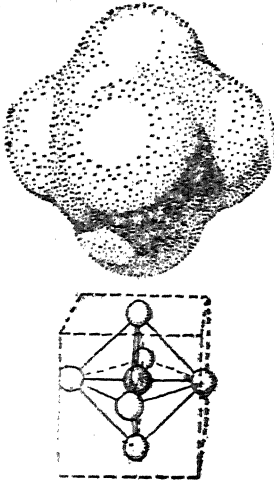
ठंडे क्षारीय विलयन में आयोडीन हाइड्रोक्साइड आयन के साथ अभिक्रिया करके **हाइपोआयोडाइट आयन**, IO^- तथा आयोडाइड आयन, I^- बनाता है:

$$I_2 + 2OH^- \rightarrow IO^- + I^- + H_2O$$

गरम करने पर आगे और अभिक्रिया होती है जिससे **आयोडेट आयन**, IO_3^-, बनता है।

$$3IO^- \rightarrow IO_3^- + 2I^-$$

इस प्रकार से हाइपोआयोडस अम्ल तथा आयोडिक अम्ल के लवण बनाये जा सकते हैं। आयोडिक अम्ल HIO_3 स्वयं आयोडीन को सान्द्र नाइट्रिक अम्ल द्वारा आक्सीकृत करके बनाया जाता है:

$$I_2 + 10\ HNO_3 \rightarrow 2HIO_3 + 10\ NO_2\uparrow + 4H_2O$$

आयोडिक अम्ल एक श्वेत ठोस है जो सान्द्र नाइट्रिक अम्ल में अत्यन्त विलेय है, इसीलिए अभिक्रिया की अवधि में ही यह पृथक् हो जाता है। इसके प्रमुख लवण **पोटैसियम आयोडेट,** KIO_3 तथा **सोडियम आयोडेट,** $NaIO_3$ हैं जो श्वेत क्रिस्टलीय ठोस हैं।

परआयोडिक अम्ल का सामान्य सूत्र H_5IO_6 है जिसमें आक्सिजन परमाणु आयोडीन परमाणु के चारों ओर अष्टफलक के रूप में व्यवस्थित होते हैं जैसा कि चित्र 13.6 में दिखाया गया है। इसके अनुरूपी परक्लोरिक अम्ल, $HClO_4$ से इसके संघटन में इस अन्तर का कारण आयोडीन परमाणु का वृहत् आकार ही है जिससे इसके चारों ओर चार के स्थान पर छह आक्सिजन परमाणु समन्वित हो जाते हैं। अतः परआयोडिक अम्ल में आयोडीन की लिगैण्डता 6 होती है।

परआयोडेटों की एक श्रेणी परआयोडिक अम्ल के H_5IO_6 सूत्र के अनुरूप है और HIO_4 के अनुरूप भी एक श्रणी है। प्रथम श्रेणी के लवण **डाइ सोडियम ट्राइ हाइड्रोजन परआयोडेट** $Na_2H_3IO_6$, **रजत परआयोडेट** Ag_5IO_6 इत्यादि हैं और दूसरी श्रेणी का **सोडियम परआयोडेट** $NaIO_4$ है जो अशुद्ध चिली के शोरे में अल्प मात्रा में वर्तमान रहता है। सोडियम परआयोडेट का विलयन सामान्यतः $Na_2H_3IO_6$ रूप से मणिभीकृत होता है जो प्रथम श्रेणी का लवण है।

चित्र 13.6 परआयोडेट आयन, IO_6^{-5} ।

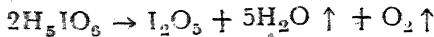
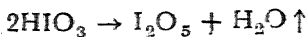
परआयोडिक अम्ल के दोनों रूप, H_5IO_6 तथा HIO_4 (दूसरा अस्थायी है किन्तु स्थायी लवण निर्मित करता है) आयोडीन की एक ही आक्सीकरण दशा, +7, को प्रदर्शित करते हैं। दोनों रूपों के मध्य की साम्यावस्था एक जलयोजन (जलांशन) अभिक्रिया होती है :

$$HIO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons H_5IO_6$$

आयोडीन के आक्साइड

आयोडीन पेंटाक्साइड, I_2O_5 एक श्वेत चूर्ण के रूप में होता है जो आयडिक अम्ल या परआयोडिक अम्ल के गरम करने पर प्राप्त होता है :

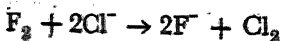
$$2HIO_3 \rightarrow I_2O_5 + H_2O \uparrow$$

$$2H_5IO_6 \rightarrow I_2O_5 + 5H_2O \uparrow + O_2 \uparrow$$

ऐसा ज्ञात होता है कि परआयोडिक अम्ल का ऐनहाइड्राइड, I_2O_7, स्थायी नहीं है ।

आयोडीन का निम्नतर आक्साइड, IO_2 आयोडेट को सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल से अभिकृत करने के पश्चात् जल मिलाकर बनाया जाता है। यह आक्साइड एक पीले ठोस के रूप में है। इस पदार्थ के चुम्बकीय गुणधर्मों से यह प्रदर्शित होता है कि इसका सूत्र I_2O_4 नहीं है। यह समचुम्बकीय पदार्थ है जिससे यह प्रदर्शित होता है कि इसके अणु में इलेक्ट्रान की विषम संख्या है।

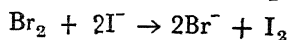
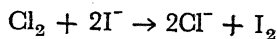
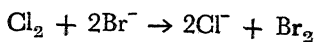
13-8 हैलोजेनों के आक्सिजन यौगिकों की आक्सीकरण शक्ति

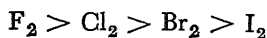
तात्विक फ्लुओरीन, F_2, अपने सहयोगी हैलाइड आयनों को मुक्त हैलोजेनों में आक्सीकृत कर सकने में समर्थ होता है। ऐसी अभिक्रियायें हैं ;

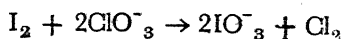
$$F_2 + 2Cl^- \rightarrow 2F^- + Cl_2$$

अन्य तत्वों की अपेक्षा फ्लुओरीन अधिक विद्युत्ऋणात्मक है अतः इसमें इन तत्वों के ऋणआयनों से इलेक्ट्रान ग्रहण करने की शक्ति होती है। इसी प्रकार क्लोरीन ब्रोमाइड तथा आयोडाइड आयनों को आक्सीकृत कर सकता है और ब्रोमीन, आयोडाइड आयन को आक्सीकृत कर सकता है :

$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2$$

$$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$$

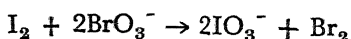
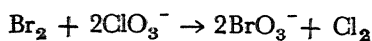
$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$$

फलतः आक्सीकारकों के रूप में तात्विक हैलोजेनों की शक्ति इस प्रकार है :

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

प्रथम दृष्टि पर मुक्त हैलोजेनों तथा उनके आक्सिजन यौगिकों के साथ होने वाली अभिक्रियाओं में असंगति दीख पड़ती है। इस प्रकार क्लोरीन यद्यपि आयोडाइड आयन में से आयोडीन मुक्त कर सकता है किन्तु आयोडीन निम्न अभिक्रिया द्वारा क्लोरेट आयन में से क्लोरीन मुक्त करता है :

$$I_2 + 2ClO^-_3 \rightarrow 2IO^-_3 + Cl_2$$

किन्तु इस अभिक्रिया में यह ध्यान देने योग्य है कि तात्विक आयोडीन आक्सीकारक का काम न करके अपचायक की भाँति व्यवहार करता है। इस अभिक्रिया के अन्तर्गत आयोडीन की आक्सीकरण संख्या 0 से बढ़कर +5 हो जाती है और क्लोरीन की +5 से घटकर 0 हो जाती है। जिस दशा में प्रमुख रूप से यह अभिक्रिया अग्रसर होती है, वह विद्युत्ऋणात्मकता मापक्रम के द्वारा भी पहले से बताई जा सकती है। हैलोजेनों में आयोडीन अत्यधिक भारी तथा न्यून विद्युत्ऋणात्मक तत्व है जिसकी आक्सीकरण संख्या उच्च धनात्मक होती है किन्तु क्लोरीन की आक्सीकरण संख्या निम्न होती है (याद रहे कि बहुत कुछ सम्भव है कि समस्त रासायनिक अभिक्रियाओं की ही भाँति यहाँ पर भी हम रासायनिक साम्यावस्था पर ही विचार कर रहे हों। उपर्युक्त कथन का अभिप्राय यही निकालना चाहिए कि प्रणाली में क्लोरेट आयन तथा मुक्त आयोडीन की अपेक्षा आयोडेट आयन तथा मुक्त क्लोरीन अधिक मात्रा में वर्तमान हैं)।

क्लोरेट आयन में भी मुक्त ब्रोमीन को ब्रोमेट आयन में आक्सीकृत करने की क्षमता होती है और ब्रोमेट आयन में मुक्त आयोडीन को आयोडेट आयन में आक्सीकृत करने की क्षमता होती है :

$$Br_2 + 2ClO_3^- \rightarrow 2BrO_3^- + Cl_2$$

$$I_2 + 2BrO_3^- \rightarrow 2IO_3^- + Br_2$$

अतः क्लोरेट आयन ब्रोमेट से अधिक शक्तिशाली आक्सीकारक है जो स्वयं आयोडेट से अधिक शक्तिशाली आक्सीकारक होता है। इसके विपरीत, आयोडीन ब्रोमीन की अपेक्षा शक्तिशाली अपचायक है और ब्रोमीन क्लोरीन से अधिक शक्तिशाली अपचायक। ये सभी सम्बन्ध विद्युत्ऋणात्मकता मापक्रम के अनुसार हैं। हाइपोक्लोराइट आयन, हाइपोब्रोमाइट आयन तथा हाइपोआयोडाइट आयनों की आक्सीकरण तथा अपचयन क्षमताय भी आशाओं के अनुरूप हैं। हाइपोक्लोराइट आयन सबसे प्रबल आक्सीकारक एवं तीनों में सबसे क्षीण अपचायक है।

अभ्यास

13.20 क्या आप पहले से बता सकते हैं कि आयोडीन क्लोराइड आयन से अभिक्रिया करेगा ? क्या क्लोरेट आयन से भी अभिक्रिया करेगा ?

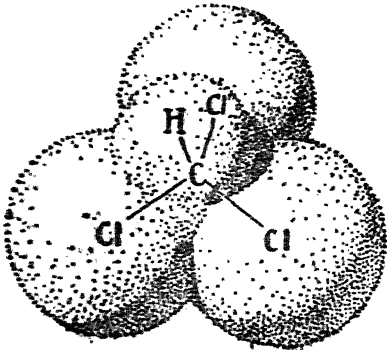
13.21 पोटैसियम हाइड्रोक्साइड विलयन के प्रति ब्रोमीन की अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।

13.22 क्या आप बता सकते हैं कि क्लोरीन की तुलना में आयोडीन अधिक शक्तिशाली रोगाणुनाशक होगा या क्षीणतर ? और क्यों ?

13.23 ब्रोमीन केवल दो ऑक्सिअम्ल, HBrO तथा $HBrO_3$ बनाता है। यदि जल में इसका आक्साइड, BrO_2 मिलाया जाय तो जिस अभिक्रिया की आशा की जाती हो, उसका समीकरण लिखिए।

13-9 अधातुओं एवं उपधातुओं के साथ हैलोजेनों के यौगिक

हैलोजेन अधिकांश अधात्विक तत्वों एवं उपधातुओं के साथ सहसंयोजक यौगिक बनाते हैं। ये यौगिक सामान्यतः आणविक पदार्थ होते हैं जो लघु अन्तराणुक आकर्षण बल वाले पदार्थों के लक्षण हैं।

एक हैलोजेन तथा एक अधातु के मध्य सहसंयोजक बन्ध वाले यौगिक का उदाहरण क्लोरोफार्म है (अध्याय 7)। इस अणु में, जिसकी संरचना चित्र 13.7 में प्रदर्शित है, कार्बन परमाणु एकाकी सहसंयोजक बन्धों द्वारा एक हाइड्रोजन परमाणु तथा तीन क्लोरीन परमाणुओं से जुड़ा होता है। क्लोरोफार्म रंगविहीन, विशिष्ट मीठे स्वाद का द्रव है। इसका क्वथनांक 61° से०और घनत्व 1.498 ग्रा०/ली० है। यह जल में अत्यल्प विलेय है किन्तु ऐल्कोहल, ईथर तथा कार्बन टेट्राक्लोराइड में सरलतापूर्वक विलयित हो जाता है।

चित्र 13.7 क्लोरोफार्म अणु, $CHCl_3$

कतिपय द्विअंगी सहसंयोजक क्लोरोइडों के गलनांक एवं क्वथनांक निम्न प्रकार हैं:

	CCl_4	NCl_3	Cl_2O	ClF	
गलनांक	-23^0	-40^0	-20^0	-154^0	से०
क्वथनांक	77^0	70^0	4^0	-100^0	से०

	$SiCl_4$	PCl_3	SCl_2	Cl_2
गलनांक	-70^0	-112^0	-78^0	-02^0
क्वथनांक	60^0	74^0	59^0	-34^0

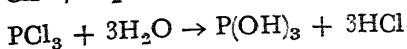
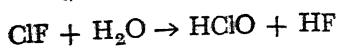
	$GeCl_4$	$AsCl_3$
गलनांक	-50^0	-18^0
क्वथनांक	83^0	130^0

	$SnCl_4$	$SbCl_3$	$TeCl_2$	ICl
गलनांक	-33^0	73^0	209^0	27^0
क्वथनांक	114^0	223^0	327^0	97^0

इन यौगिकों के अतिरिक्त अन्य यौगिक भी, जैसे कि PCl_5, ClF_3, SCl_4 इत्यादि पाये जाते हैं जिनके केन्द्रीय परमाणु के लिए उतम गैसविन्यास के सहसंयोजक बंध निर्दिष्ट नहीं किये जा सके।

इनमें से अनेक पदार्थ जल के साथ सरलतापूर्वक अभिक्रिया करके एक तत्व का हाइड्राइड तथा दूसरे का हाइड्रोक्साइड बनाते हैं:

$$ClF + H_2O \rightarrow HClO + HF$$

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow P(OH)_3 + 3HCl$$

इस प्रकार की अभिक्रिया में, जो **जल अपघटन** कहलाती है, सामान्यत: अधिक विद्युत् ऋणात्मक तत्व हाइड्रोजन से संयोग करता है और कम विद्युत् ऋणात्मक तत्व हाइड्रॉक्साइड समूह से। उपर्युक्त उदाहरणों में इस नियम का पालन होता दीखता है।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

हैलोजेनों की आक्सीकरण दशायें। हैलोजेनों तथा हैलोजेनाइडों के गुणधर्म।

हैलोजेनों एवं हाइड्रोजन हैलाइडों को तैयार करने की विधियाँ।

$HClO_4$, $HClO_3$, $HClO_2$ $HClO$ तथा इनके लवण।

$HBrO_3$, $HBrO$ तथा इनके लवण।

H_5IO_6 तथा इसके लवण; HIO_4 के लवण।

हैलोजेनों के आक्साइड।

ClO_2, एक विषम अणु, विषम अणुओं के रंग तथा समचुम्बकत्व।

विद्युत्ऋणात्मकता के प्रसंग में आक्सीकारक तथा अपचायक के रूप में हैलोजेन यौगिकों की क्षमता।

अधातुओं एवं उपधातुओं के साथ हैलोजेनों के यौगिक, जल अपघटन।

विरंजक चूर्ण, पोटैसियम क्लोरेट, सोडियम क्लोरेट, पोटैसियम परक्लोरेट, मैगनीशियम परक्लोरेट तथा बेरियम परक्लोरेट।

अभ्यास

13.24 विरंजक चूर्ण के अम्लीकृत होने पर कौन सी रासायनिक अभिक्रिया घटित होगी ? क्या आप इसे हाइपोक्लोरस बनाने की विधि के रूप में प्रयुक्त कर सकते हैं ?

13.25 सोडियम क्लोराइड से विद्युत्अपघटन द्वारा सोडियम हाइपोक्लोराइट बनाने में प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर कौन सी रासायनिक अभिक्रिया होगी ? इस विद्युत्-अपघटन के समय विलयन को भलीभाँति आलोड़ित करने पर वह अधिक अम्लीय होगा या क्षारीय ?

13.26 हाइपोक्लोइट आयन ClO^- अधिक शक्तिशाली आक्सीकारक है अथवा हाइ-पोआयोडाइट आयन IO^- ? इनमें से अधिक प्रबल अपचायक कौन है ?

13.27 जब कभी प्रयोगशाला में क्लोरेट की आवश्यकता पड़ती है तो सोडियम क्लोरेट की अपेक्षा पोटैसियम क्लोरेट का ही प्रयोग अधिकतर क्यों होता है ? पोटैसियम क्लोरेट विलयन को घासपातनाशी के रूप में प्रयुक्त न करके सोडियम क्लोरेट को क्यों प्रयुक्त किया जाता है ?

13.28 गरम पोटैसियम हाइड्रोक्साइड विलयन के साथ चूर्णित आयोडीन की अभिक्रिया द्वारा पोटैसियम आयोडेट निर्मित होने का समीकरण लिखिए।

13.29 किन अवस्थाओं में पोटैसियम क्लोरेट अपघटित होकर आक्सिजन तथा पोटैसियम क्लोराइड उत्पन्न करता है और किन अवस्थाओं में पोटैसियम परक्लोरेट तथा पोटैसियम क्लोराइड उत्पन्न करता है ?

13.30 क्लोरीन मोनोऑक्साइड के अपघटन का समीकरण क्या होगा ? क्या इस रासायनिक अभिक्रिया में कोई आक्सीकरण या अपचयन होता है ? यदि हाँ, तो किस तत्व की आक्सीकरण संख्या परिवर्तित होती है ?

13.31 कार्बन डाइ सल्फाइड, CS_2 के साथ क्लोरीन की अभिक्रिया का समीकरण लिखिए। इसके अभिक्रियाफल कार्बन टेट्राक्लोराइड, CCl_4 और डाइ सल्फर डाइ क्लोराइड S_2Cl_2 हैं। आपके विचार से डाइ सल्फर डाइ क्लोराइड की संरचना क्या होगी?

13.32 फास्जीन, $COCl_2$ का निर्माण या तो कार्बन मानोऑक्साइड और क्लोरीन को सूर्य के प्रकार से मिश्रित करके किया जाता है अथवा किसी उत्प्रेरक की उपस्थिति में। इस अभिक्रिया के लिए समीकरण लिखिए और उसमें अभिकर्मकों तथा अभिक्रियाफलों के तत्वों की आक्सीकरण संख्यायें निर्धारित कीजिए। आपके विचार से फास्जीन की इलेक्ट्रानीय संरचना क्या होगी ?

13.33 किस हैलोजेन के आक्सिजन अम्ल नहीं बनते ? क्या यह हैलोजेन कोई भी ऐसा यौगिक बनाता है जिसमें आक्सिजन हों ?

13.34 निम्न यौगिकों के क्या नाम हैं ?
$CaCl_2$, $Ca(ClO)_2$, $Ca(ClO_2)_2$, $Ca(ClO_3)_2$, $Ca(ClO_4)_2$
प्रत्येक यौगिकों में क्लोरीन की आक्सीकरण संख्या क्या है ?

13.35 यदि प्रति पौण्ड क्लोरीन का मूल्य 5 सेंट हो और विरंजक चूर्ण जिसका सूत्र $CaOCl_2$ है, उसका मूल्य प्रति पौण्ड 3 सेंट हो तो एक तैरने के तालाब के जल को शुद्ध करने के लिए इन दोनों पदार्थों में से किसमें कम व्यय लगेगा ?

13.36 सोडियम आयोडाइड, सोडियम ब्रोमाइड, सोडियम क्लोराइड तथा सोडियम फ्लुओराइड के मिश्रण में कौन सा आक्सीकारक प्रयुक्त किया जाय कि वह केवल आयोडाइड को आक्सीकृत करके आयोडीन मुक्त करे किन्तु दूसरे प्रभावित न हों ? आयोडाइड के आक्सीकरण के पश्चात् केवल ब्रोमाइड को आक्सीकृत करने के लिए कौन सा पदार्थ प्रयुक्त होगा ? इसके पश्चात् केवल क्लोराइड को आक्सीकृत करने के लिये कौन सा पदार्थ प्रयुक्त होगा। क्या फ्लुओराइड भी आक्सीकृत किया जा सकता है ?

13.37 प्रयोगशाला में चार हैलोजेनों में से प्रत्येक को किस प्रकार तैयार किया जावेगा? सभी अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए।

13.38 प्रयोगशाला में सामान्य शुद्ध अवस्था में चारों हाइड्रोजन हैलाइडों को पृथक् पृथक् किस प्रकार तैयार किया जा सकता है ? समीकरण लिखिए।

13.39 यह कहा जाता है कि ब्रोमीन की खोज के कई वर्ष पूर्व जर्मन रसायनज्ञ लीबिग ने इसे तैयार कर लिया था किन्तु वह इसे तत्व के रूप में पहचानने में असफल रहा क्योंकि इसके तथा ICl के भौतिक गुणधर्मों में घनिष्ट साम्य था। आप ब्रोमीन के नमूने और ICl नमूने में किस प्रकार विभेद करेंगे ?

13.40 अनुभाग 13.9 में कहा गया है कि द्विअंगी यौगिक के जल-अपघटन होने पर अधिक विद्युत्ऋणात्मक तत्व हाइड्रोजन के साथ संयोग करता है और कम विद्युत्ऋणात्मक तत्व OH समूह के साथ। क्या आप बता सकते हैं कि ऐसा क्यों होता है ? ICl के जल-अपघटन पर कौन से अभिक्रियाफल प्राप्त होंगे ?

१४

गंधक

गंधक, सिलीनियम तथा टेलूरियम षष्ठम समूह के तत्व हैं। ये अपने सगोत्री आक्सिजन से जिसका वर्णन अध्याय 6 में हो चुका है कम विद्युत्ऋणात्मक होते हैं अतः इनके रासायनिक गुणधर्म पृथक् हैं।

इन तत्वों के परमाणुओं की इलेक्ट्रानीय संरचनायें सारणी 14.1 में दी गई हैं। न परमाणुओं में उत्तम गैस की अपेक्षा दो इलेक्ट्रान कम होते हैं। दो इलेक्ट्रान ग्रहण करने के उपरान्त ये एक द्विगुणित आवेशी ऋणआयन बना कर अथवा अन्य परमाणुओं के साथ दो इलेक्ट्रान युग्मों से सहचरित हो कर या अन्य विधियों से उत्तम गैस की इलेक्ट्रानीय संरचना प्राप्त कर सकते हैं।

सारणी 14–1

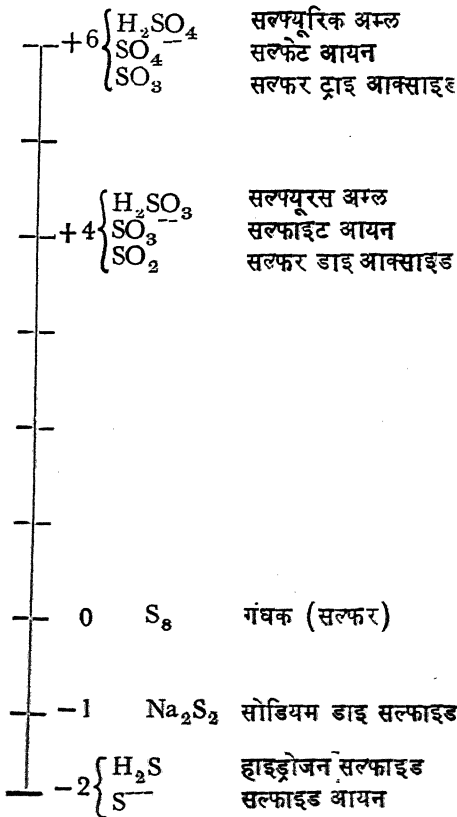
षष्ठम समूह के तत्वों की इलेक्ट्रानीय संरचना

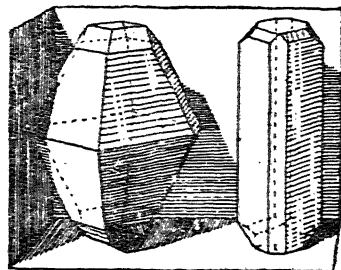
Z	तत्व	*K*	*L*		*M*			*N*			*O*	
		1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	5*s*	5*p*
8	आक्सिजन	2	2	4								
16	गंधक (सल्फर)	2	2	6	2	4						
34	सिलीनियम	2	2	6	2	6	10	2	4			
52	टेलूरियम	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4

14–1 गंधक की आक्सीकरण दशायें

गंधक की प्रमुख आक्सीकरण दशायें −2, 0, +4 तथा +6 हैं। ये दशायें अनेक महत्वपूर्ण पदार्थों द्वारा जिनमें से कुछ अगले रेखाचित्र में सम्मिलित हैं, प्रदर्शित होती हैं।

14–2 प्राथमिक गंधक

समचतुर्भुजी तथा एकनताक्ष गंधक : गंधक कई अपररूपों में पाया जाता है। साधारण गंधक एक पीला ठोस पदार्थ है जिसके क्रिस्टल समचतुर्भुजी संमिति में बनते हैं। यह **समचतुर्भुजी गंधक** अथवा सामान्यतः **समचतुर्भुज गंधक** कहलाता है। यह जल में अविलेय है किन्तु कार्बन डाइ सल्फाइड, कार्बन टेट्राक्लोराइड तथा ऐसे ही

विध्रुवीय विलयाकों में विलेय है जिनके विलयनों में से गंधक के सुघर क्रिस्टल प्राप्त किये जा सकते हैं (चित्र 14.1) । इसके कुछ भौतिक गुणधर्म सारणी 14.2 में दिये जा रहे हैं।

112.8° से० पर समचतुर्भुजी गंधक गलकर तिनके के रंग का द्रव बनाता है। यह द्रव एकनताक्ष क्रिस्टल के आकार में क्रिस्टलित होता हैं जिसे β गंधक या एकनताक्ष गंधक (चित्र 14.1) कहते हैं। समचतुर्भुजी गंधक, एकनताक्ष गंधक तथा तिनके के रंग वाले द्रव–

चित्र 14.1 समचतुर्भुजीय एवं एकनताक्ष गंधक के क्रिस्टल।

सारणी 14-2

आक्सिजन, गंधक, सिलीनियम तथा टेलूरियम के गुणधर्म

	परमाणु संख्या	गलनांक	क्वथनांक	घनत्व
आक्सिजन	8	−218.4° से०	−1.83.0० से०	1.429 ग्रा०/ली०
गंधक (समचतुर्भुजी)	16	119.25°,112.8°	444.6°	2.07 ग्रा०/सेमी०^3
सिलीनियम (धूसर)	34	217°	688°	4.79
टेलूरियम (धूसर)	52	452°	1390°	6.25

इन सबों में गंधक के अणु S_8 अणु होते हैं जिनमें विश्रृंखलित वलय विन्यास होता है (चित्र 11.6)। इस प्रकार के वृहत् अणु का बनना (और इसी प्रकार Se_8 तथा Te_8 अणुओं का) षष्ठम समूह के तत्वों के द्वारा एक द्विगुण बन्ध न बनाकर दो एकाकी सहसंयोजक बन्ध बनाने की प्रवृत्ति का अभिफल है। गंधक की वाष्प को उच्च ताप तक गरम करने पर द्विपरमाणुक अणु, S_2 (निम्न ताप पर S_8 अणु) बनते हैं किन्तु ये अणु एकाकी बन्धों से युक्त वृहत् अणुओं की अपेक्षा कम स्थायी होते हैं। यह कोई अकेला दृष्टान्त नहीं है किन्तु उस व्यापकीकरण का एक उदाहरण है जिसके अनुसार कार्बन, नाइट्रोजन तथा आक्सिजन जैसे हल्के तत्वों के द्वारा स्थायी द्विगुण बन्ध तथा त्रिगुण बन्ध निर्मित होते हैं किन्तु भारी तत्वों के द्वारा नहीं बनते। कार्बन डाइ सल्फाइड, जिसकी इलेक्ट्रानीय संरचना : $\ddot{S}=C=\ddot{S}$: है तथा अन्य यौगिक जिनमें कार्बन गंधक द्विगुण बन्ध होते हैं, इस नियम के प्रमुख अपवाद हैं।

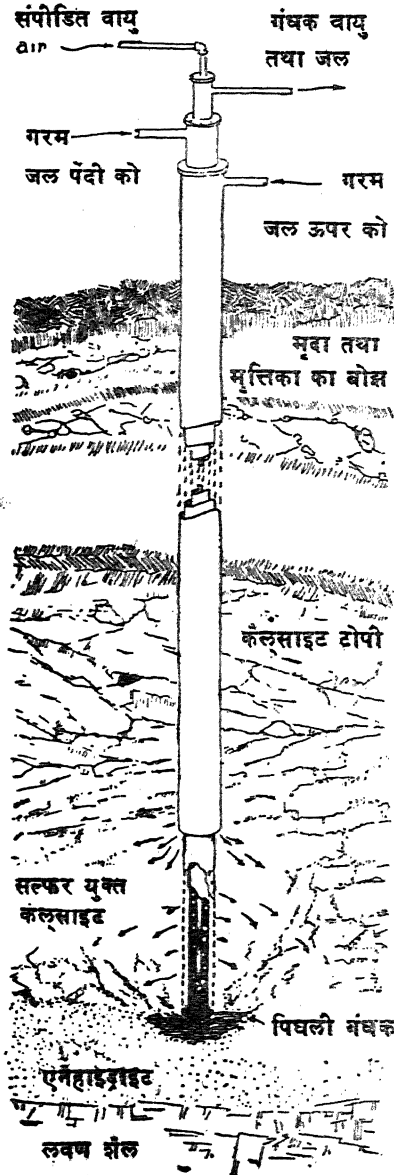
एकनताक्ष गंधक 95.5° सै० के ऊपर स्थायी रहता है। यह ताप इस रूप तथा समचतुर्भुजी रूप के बीच के साम्यावस्था ताप (संक्रमण ताप या संक्रमण विन्दु) को बताता है। एकनताक्ष गंधक 119.25° सै० पर गलता है।

द्रव गंधक : तुरन्त पिघला गंधक तिनके के रंग का सचल द्रव है। इस द्रव की श्यानता कम होती है क्योंकि यह जिन S_8 अणुओं से बना होता है वे गोलीय आकार के होते हैं (चित्र 11.6) और वे एक दूसरे के ऊपर फिसल सकते हैं। किन्तु जब पिघले गंधक को उच्च ताप तक गरम किया जाता है तो धीरे धीरे यह गाढ़ा रंग धारण करके अधिक श्यान हो जाता है, यहाँ तक कि अन्त में अधिक गाढ़ा हो जाने के कारण पात्र में से बाहर नहीं गिराया जा सकता। अधिकांश पदार्थों की श्यानता ताप में वृद्धि होने से घटती है क्योंकि अणु वर्द्धित ऊष्मीय प्रक्षोभ के कारण एक दूसरे के इर्द-गिर्द सुगमता से गति कर सकते हैं। द्रव गंधक में अपसामान्य आचरण का कारण भिन्न प्रकार के अणुओं का उत्पादन है—लम्बी शृंखलायें जिनमें दर्जनों परमाणु होते हैं। यही लम्बे अणु एक दूसरे से उलझ कर द्रव को श्यान बना देते हैं। गहरा लाल रंग इन शृंखलाओं के सिरों के कारण है, जिनमें गंधक परमाणु होते हैं जो दो सामान्य बन्धों के स्थान पर केवल एक-संयोजकता बन्ध पर्दशित करते हैं।

तिनके के रंग वाला द्रव, S_8, गामा-गंधक (γ सल्फर) कहलाता है और गहरे लाल रंग का द्रव जिसमें अत्यन्त लम्बी शृंखलायें होती हैं, म्यू-गंधक (μ सल्फर) कहलाता है। यदि इस द्रव को जल में डालकर शीघ्र ही ठंडा कर लिया जाय तो एक रबर के समान **अतिशीतलित द्रव** प्राप्त होगा जो कार्बन डाइ सल्फाइड में अविलेय है। कमरे के ताप पर रखे रहने पर ये लम्बी शृंखलायें पुनः अणुओं में व्यवस्थित हो जाती हैं और रबर-जैसा पिंड समचतुर्भुजी गंधक के क्रिस्टलों के समुच्चय में परिवर्तित हो जाता है।

गंधक का एक क्रिस्टलीय रूप अम्लीकृत सोडियम थायोसल्फेट विलयन को क्लोरोफार्म द्वारा निष्कर्षित करने से तथा क्लोरोफार्म विलयन के वाष्पन से प्राप्त हो सकता है जिसमें

समचतुर्भुज फलकीय संमिति होती है। ये क्रिस्टल, नारंगी रंग के होते हैं और इनमें S_6 अणु रहते हैं। ये अस्थायी हैं। पहले ये लम्बी श्रृंखलाओं में और फिर कुछ ही घंटों में समचतुर्भुजी गंधक (S_8) में परिवर्तित हो जाते हैं।

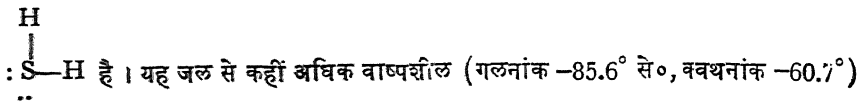
गंधक 444.6° से० पर क्वथन करके S_8 बाष्प बनाता है जो ठंडी सतह पर सीध समचतुर्भुजी गंधक के रूप में संघनित हो जाती है।

चित्र 14.2 गंधक के उत्खनन की फैस्च विधि। (गंधक-कैल्साइट स्तर के नीचे ऐनहाइड्राइट खनिज रहता जो निर्जल कैल्सियम सल्फेट, $CaSO_4$ है।)

गंधक का उत्खनन : गंधक मुक्त रूप में सिसिली, लुइसाना तथा टेक्साज़ में पाया जाता है। सिसिली के निक्षेप में चट्टान (मृदा, जिप्सम, खड़िया) के साथ लगभग 20% मुक्त गंधक मिला रहता है। इस पदार्थ को कुछ गंधक जलाकर गरम किया जाता है और पिघले गंधक को बाहर निकाल कर ऊर्ध्वपातन द्वारा परिष्कृत किया जाता है।

विश्व के उत्पादन का 80% गंधक लुसियाना तथा टेक्साज़ से एक अत्यन्त कुशल विधि, **फ्रैश्च विधि**, से उत्खनित किया जाता है। गंधक खड़िया (चूना पत्थर) के साथ मिश्रित दशा में एक हजार फुट की गहराई पर बालू, मृदा तथा चट्टान की परतों के नीचे पाया जाता है। इस निक्षेप तक छेद किया जाता है और चार सकेन्द्रीय पाइप डाल दिये जाते हैं (चित्र 14.2)। बाहरी दो पाइपों द्वारा अति तप्त जल (155°) को दाब के साथ नीचे की ओर पम्प किया जाता है। इससे गंधक पिघल जाता है और खुले सिरे के चारों ओर के ताल में एकत्र हो जाता है। अब सबसे भीतर की पाइप से नीचे की ओर बल-प्रयोग द्वारा वायु प्रेषित की जाती है जिससे सबसे भीतरी पाइप और उसके ठीक बाद की पाइप के बीच के रिक्त स्थान से फेनिल वायु, गंधक तथा जल ऊपर चढ़ आते हैं। इस मिश्रण को काष्ठ के एक बहुत बड़े हौज में भरने दिया जाता है जहां 99.5% शुद्ध पदार्थ के रूप में गंधक जम जाता है।

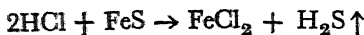
14-3 हाइड्रोजन सल्फाइड तथा धातुओं के सल्फाइड

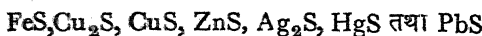
हाइड्रोजन सल्फाइड, H_2S, जल के ही अनुरूप है। इसकी इलेक्ट्रानीय संरचना

$$\begin{array}{l} H \\ | \\ :\ddot{S}—H \end{array}$$

है। यह जल से कहीं अधिक वाष्पशील (गलनांक −85.6° से०, क्वथनांक −60.7°) है। यह ठंडे जल में पर्याप्त विलेय है (20° से० पर 1 लिटर जल में 2.6 लि० गैस विलयित हो जाती है) और यह एक अल्प-अम्लीय विलयन बनाता है। यह विलयन वायुमण्डल की आक्सिजन द्वारा धीरे धीरे आक्सीकृत होकर गन्धक का दुधिया अवक्षेप प्रदान करता है।

हाइड्रोजन सल्फाइड में तीक्ष्ण गंध होती है जो सड़े अण्डों की-सी होती है। यह अत्यन्त विषैली होती है अत: वैश्लेषिक रसायनशाला में इस गैस का प्रयोग करते समय सतर्क रहना चाहिए जिससे यह श्वाँस के साथ भीतर न चली जाय।

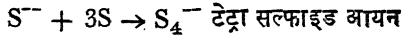
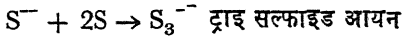
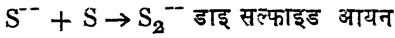
फेरस सल्फाइड पर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा हाइड्रोजन सल्फाइड सरलता से प्राप्त की जा सकती है:

$$2HCl + FeS \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

क्षारीय तथा क्षारीय मृदा धातुओं के **सल्फाइड** रंगविहीन पदार्थ हैं जो जल में आसानी से विलेय हैं। अधिकांश अन्य धातुओं के सल्फाइड या तो अविलेय हैं अथवा जल में अत्यल्प विलेय हैं और विभिन्न दशाओं में इनका अवक्षेपण धात्विक आयनों के लिए प्रयुक्त गुणात्मक विश्लेषण की सामान्य आयोजना का महत्वपूर्ण अंग है। प्रकृति में अनेक धात्विक सल्फाइड पाये जाते हैं, जिनमें ये प्रमुख हैं :—

$FeS, Cu_2S, CuS, ZnS, Ag_2S, HgS$ तथा PbS

बहुसल्फाइड (पोलिसल्फाइड) : गंधक किसी क्षार अथवा क्षारीय मृदा सल्फाइड के विलयन में विलयित होकर बहुसल्फाइडों का मिश्रण बनाता है :

$S^{--} + S \rightarrow S_2^{--}$ डाइ सल्फाइड आयन

$S^{--} + 2S \rightarrow S_3^{--}$ ट्राइ सल्फाइड आयन

$S^{--} + 3S \rightarrow S_4^{--}$ टेट्रा सल्फाइड आयन

डाइ सल्फाइड आयन की संरचना परऑक्साइड आयन के अनुरूप है, $\left[:\ddot{S}-\ddot{S}:\right]^{--}$ और बहुसल्फाइड आयनों की संरचना भी इसी प्रकार की होती है जिसमें गंधक परमाणुओं की श्रृंखलायें एकाकी सहसंयोजक बन्धों द्वारा जुड़ी होती हैं।

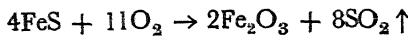
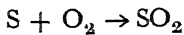
हाइड्रोजन डाइ सल्फाइड, H_2S_2, हाइड्रोजन परऑक्साइड के अनुरूप है और यह डाइ सल्फाइड को सावधानी से किसी अम्ल से उपचारित करने पर प्राप्त होता है। यह एक पीताभ तैलयुक्त द्रव है। सभी हाइड्रोजन बहुसल्फाइड सरलता पूर्वक हाइड्रोजन सल्फाइडतथा गंधक में अपघटित हो जाते हैं।

सामान्य खनिज, पाइराइट, FeS_2, फेरस डाइ सल्फाइड होता है।

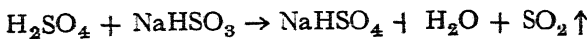
14-4 सल्फर डाइ आक्साइड तथा सल्फ्यूरस अम्ल

सल्फर डाइ आक्साइड, SO_2 एक गैस है जो गंधक अथवा किसी सल्फाइड, जैसे कि पाइराइट को जलाने से बनती है :

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

$$4FeS + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \uparrow$$

इसमें कोई रंग नहीं होता। इसमें विशेष गला घोंटने वाली गंध होती है।

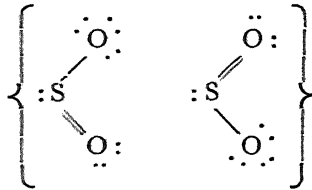
प्रयोगशाला में सल्फर डाइ आक्साइड तैयार करने की सरल विधि है सोडियम हाइड्रोजन सल्फाइट पर प्रबल अम्ल डालना।

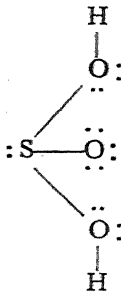
$$H_2SO_4 + NaHSO_3 \rightarrow NaHSO_4 + H_2O + SO_2 \uparrow$$

इसे परिष्कृत एवं शुष्क करने के लिये सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल में से होकर बुदबुदाया जाता है। यह वायु की अपेक्षा दुगुनी घनी होती है अतः इसे वायु के विस्थापन द्वारा एकत्र किया जा सकता है।

सल्फर डाइ आक्साइड को जल में विलयित करने पर **सल्फ्यूरस अम्ल,** H_2SO_3, का विलयन प्राप्त होता है। सल्फ्यूरस अम्ल तथा इसके लवण, **सल्फाइट,** समान रूप से

क्रियाशील आक्सीकारक हैं। आक्सिजन, हैलोजेन, हाइड्रोजन परआक्साइड तथा इसी प्रकार के अन्य आक्सीकारकों द्वारा आक्सीकृत करने पर इनसे सल्फ्यूरिक अम्ल, H_2SO_4 तथा सल्फेट बनते हैं।

सल्फर डाइ आक्साइड की इलेक्ट्रानीय संरचना निम्न है :

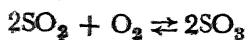
```
 ⎧    ˙Ö:˙          Ö:     ⎫
 ⎪    /             //     ⎪
 ⎨ :S           :S         ⎬
 ⎪    \\            \      ⎪
 ⎩     O:           ˙Ö:˙   ⎭
       ˙˙
```

यह संस्पंदित संरचना है जिसमें प्रत्येक गंधक-आक्सिजन बन्ध एक एकाकी बन्ध तथा एक द्विगुण बन्ध के बीच का एक प्रसंकर है। सल्फ्यूरस अम्ल की संरचना इस प्रकार है :

```
          H
          |
          O:
         /
 :S —— Ö:
         \
          O:
          |
          H
```

इन अणुओं में से प्रत्येक में गंधक परमाणु में इलेक्ट्रानों का एक असहचरित युग्म होता है। यह ऐसे परमाणुओं की विशेषता है जिनकी आक्सीकरण संख्या उच्चिष्ठ से दो कम होती है।

सल्फर डाइ आक्साइड की वृहत् मात्रा का उपयोग सल्फ्यूरिक अम्ल, सल्फ्यूरस अम्ल तथा सल्फाइट के उत्पादन में होता है। यह फफूंदियों एवं जीवाणुओं को नष्ट कर देती है। यह सूखे आलू बुखारे, खूबानी, तथा अन्य फलों के संरक्षण में प्रयुक्त होती है। सल्फर डाइ आक्साइड तथा कैल्सियम हाइड्रोक्साइड की अभिक्रिया से तैयार किये गये **कैल्सियम हाइड्रोजन सल्फाइट** $Ca(HSO_3)_2$ विलयन का प्रयोग काष्ठ से कागज की लुगदी बनाने में होता है। यह विलयन लिग्निन को, जो सेल्यूलोस रेशों को परस्पर बांधे रहता है, विलेय बनाकर रेशों को पृथक् करता है। बाद में ये रेशे कागज में रूपान्तरित कर दिये जाते हैं।

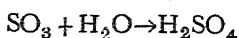
14·5 सल्फर ट्राइ आक्साइड

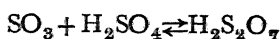
जब गन्धक को वायु की उपस्थिति में जलाया जाता है तो थोड़ी मात्रा में सल्फर ट्राइ आक्साइड, SO_3, बनती है। वैसे इसे उत्प्रेरक की उपस्थिति में सल्फर डाइ आक्साइड के वायु द्वारा आक्सीकरण से तैयार करते हैं।

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

यह अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है, इसमें से प्रत्येक दो अणु सल्फर ट्राइ आक्साइड के बनने पर 45 किलोकैलारी ऊष्मा मुक्त होती हैं। इस साम्यावस्था की प्रकृति कुछ ऐसी है कि निम्न तापों पर सन्तोषजनक प्राप्ति होती है और अभिक्रिया प्रायः समाप्त हो जाती है। फिर भी, निम्न ताप पर अभिक्रिया का वेग इतना कम होता है कि व्यापारिक प्रक्रम के रूप में इन पदार्थों का प्रत्यक्ष संयोजन अनुपयुक्त होता है। अधिक उच्च ताप पर, अभिक्रिया वेग सन्तोषजनक होता है किन्तु साम्यावस्था के प्रतिकूल होने से प्राप्ति अत्यन्त अल्प होती है।

इस समस्या को हल करने के लिए कुछ ऐसे उत्प्रेरकों (प्लैटिनम, वैनैडियम पेंटा-आक्साइड) की खोज की गई जो साम्यावस्था को प्रभावित किए बिना अभिक्रिया वेग को बढ़ा देते हैं। यह उत्प्रेरित अभिक्रिया गैसीय मिश्रण में नहीं होती बल्कि उत्प्रेरक की सतह (पृष्ठ) पर गैस अणुओं के प्रहार करते समय होती है। व्यावहारिक रूप में गंधक या पाइराइट को जलाने से प्राप्त सल्फर डाइ आक्साइड को वायु के साथ मिलाते हैं और फिर 400-500° से० ताप पर रखे उत्प्रेरक के ऊपर से प्रवाहित करते हैं। इन परिस्थितियों में प्रायः 99% सल्फर डाइ आक्साइड सल्फर ट्राइ आक्साइड में परिवर्तित हो जाती है। यह प्रमुख रूप से सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में प्रयुक्त होती है।

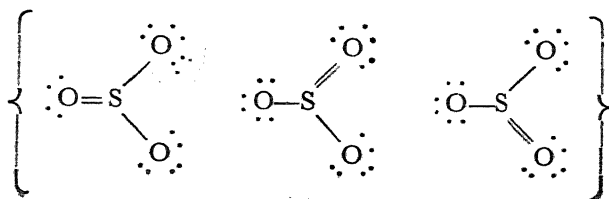
सल्फर ट्राइ आक्साइड एक संक्षारक गैस है, जो तीव्रतापूर्वक जल के साथ संयोग करके सल्फ्यूरिक अम्ल बनाती है।

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

यह सल्फ्यूरिक अम्ल में भी सरलता से विलयशील है और ओलियम या धूमायमान सल्फ्यूरिक अम्ल बनाती है जिसमें डाइ सल्फ्यूरिक अम्ल $H_2S_2O_7$ (पाइरोसल्फ्यूरिक अम्ल भी कहते हैं) विशेष रूप से विद्यमान रहता है।

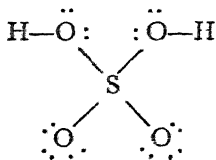
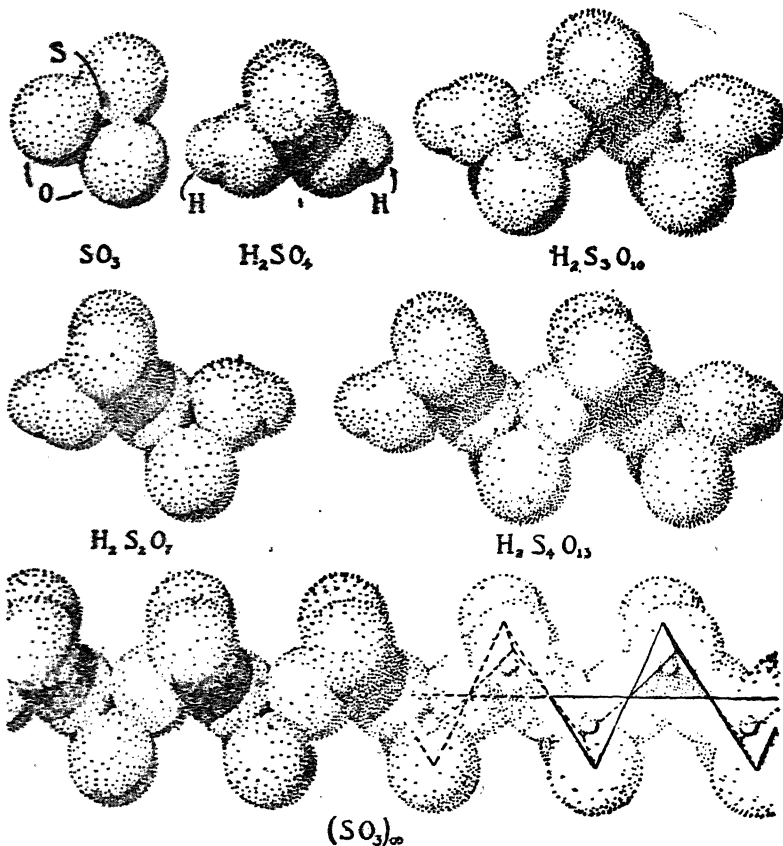
$$SO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2S_2O_7$$

सल्फर ट्राइ आक्साइड पहले 44.5° से० पर एक रंगविहीन द्रव में संघनित हो जाता है जो 16.8° से० पर पारदर्शक क्रिस्टलों में जम जाता है। यह पदार्थ बहु-आकृतिक होता है। ये क्रिस्टल अस्थायी रूप (α-रूप) को प्रदर्शित करते हैं। स्थायी रूप में ऐसबेस्टास-सदृश रेशमी क्रिस्टल होते हैं जो α- क्रिस्टलों या द्रव के कुछ काल तक रखे रहने पर, विशेषतया आर्द्रता की रंचमात्र उपस्थिति में, निर्मित होते हैं। इसके एक या एक से अधिक दूसरे रूप भी पाये जाते हैं किन्तु उनकी खोज करना कठिन है क्योंकि एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तन अत्यन्त मन्द है। 50° ताप से ऊपर ये ऐसबेस्टास-सदृश क्रिस्टल मन्दगति से SO_3 बाष्प में परिणत हो जाते हैं।

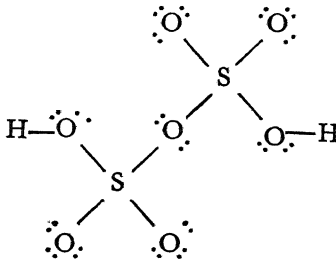
सल्फर ट्राइ आक्साइड तथा इसके व्युत्पन्नों की संरचना

गैस, द्रव तथा α-क्रिस्टल के रूप में सल्फर ट्राइ आक्साइड अणु की इलेक्ट्रानीय संरचना निम्न प्रकार है :

$$\left\{ :\ddot{O}=S\begin{matrix} /\ddot{O}: \\ \backslash \ddot{O}: \end{matrix} \qquad :\ddot{O}-S\begin{matrix} /\!\!/\ddot{O}: \\ \backslash \ddot{O}: \end{matrix} \qquad :\ddot{O}-S\begin{matrix} /\ddot{O}: \\ \backslash\!\!\backslash \ddot{O}: \end{matrix} \right\}$$

यह अणु समतलीय है और इसका प्रत्येक बन्ध संस्पंदन-संकर है, जैसा कि दिखाया गया है।

सल्फर ट्राइ आक्साइड के गुणधर्मों की बहुत कुछ व्याख्या गंधक-आक्सिजन द्विगुण बन्ध के अस्थायित्व से की जा सकती है। इस पर जल की अभिक्रिया से इसका द्विगुण बन्ध दो एकाकी बन्धों से प्रतिस्थापित होकर सल्फ्यूरिक अम्ल बनाता है :

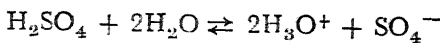
```
H—Ö:   :Ö—H
    \   /
      S
    /   \
  :O.   .O:
   ...   ...
```

इस अभिक्रियाफल का वर्द्धित स्थायित्व इस अभिक्रिया से निस्सृत ऊष्मा की वृहत् मात्रा से परिलक्षित होता है। अब एक दूसरा सल्फर ट्राइ आक्साइड अणु सल्फ्यूरिक अम्ल

चित्र 14.3 सल्फर ट्राइ आक्साइड तथा गंधक के कुछ आक्सिजन अम्ल।

के एक अणु से संयोग करके अपने द्विगुण बन्ध को विलीन करके डाइ सल्फ्यूरिक अम्ल का एक अणु निर्मित कर सकता है।

इसी प्रकार से ट्राइ सल्फ्यूरिक अम्ल $H_2S_3O_{10}$, टेट्रासल्फ्यूरिक अम्ल $H_2S_4O_{13}$ इत्यादि भी उत्पन्न किये जा सकते हैं (चित्र 14.3) और $HO_3SO(SO_3)_\infty SO_3H$ शृंखला अपरिमित लम्बाई तक पहुँचकर सल्फर ट्राइ आक्साइड के उच्च बहुलक $(SO_3)_x$ में अन्त होगी, जिसमें x अत्यन्त बड़ी संख्या है। ये ही अत्यन्त लम्बे अणु सल्फर ट्राइ आक्साइड के ऐसबेस्टास-सदृश क्रिस्टलीय रूप को जन्म देते हैं। हम समझ सकते हैं कि ये क्रिस्टल ऐसबेस्टास की भाँति के रेशे युक्त क्यों होते हैं—क्योंकि उनमें दीर्घ शृंखला वाले अणु होते हैं जो पास-पास व्यवस्थित होने पर भी सरलता से रेशों में विलग हो सकते हैं क्योंकि शृंखलाओं के दृढ़ होने पर भी उनके मध्य अपेक्षतया क्षीण बल विद्यमान रहते हैं।

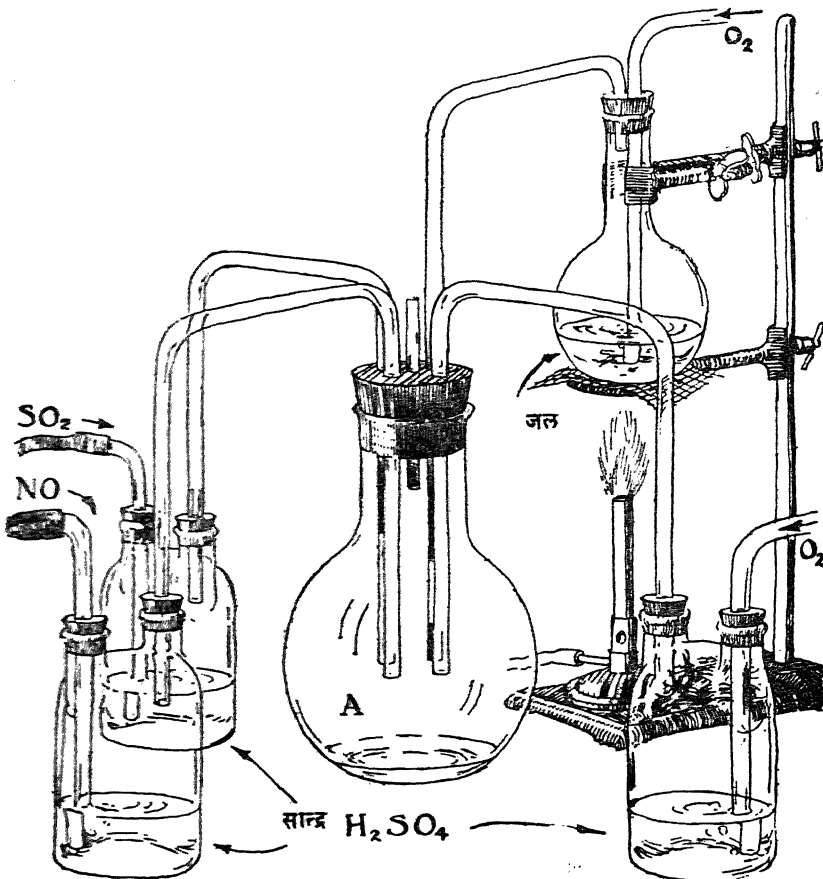
आणविक संरचनायें यह व्याख्या कर देती हैं कि इन ऐसबेस्टास-सदृश क्रिस्टलों का बनना तथा उनका SO_3 वाष्प में अपघटित होना इतने मन्द प्रक्रम क्यों हैं जबकि क्रिस्टलन और वाष्पन सामान्यतः तीव्र प्रक्रम होते हैं। यहाँ पर ये प्रक्रम वास्तविक रासायनिक अभिक्रियायें हैं जिनमें नवीन रासायनिक बन्ध निर्मित होते हैं। ऐसबेस्टास-सदृश क्रिस्टलों के निर्माण में जल की नाम-मात्र उपस्थिति के रहस्य को भी समझा जा सकता है—ये जल के अणु शृंखला के निर्माण का सूत्रपात कर देते हैं जो बाद में वृहत् लम्बाई तक बढ़ जाती हैं।

14·6 सल्फ्यूरिक अम्ल तथा सल्फेट

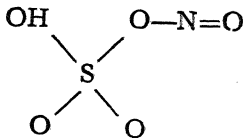
सल्फ्यूरिक अम्ल, H_2SO_4 : समस्त रसायनों में सर्वाधिक महत्वपूर्ण है और यह रासायनिक उद्योग तथा सम्बन्धित उद्योगों में समान रूप से प्रयुक्त होता है। प्रतिवर्ष लगभग 10,000,000 टन अम्ल बनाया जाता है। यह भारी, तैलयुक्त द्रव (घनत्व 1.838 ग्रा०/सेमी०^3) है जो वायु में रंचमात्र सल्फर ट्राइ आक्साइड बनने के कारण कुछ कुछ धूम देने लगता है। बाद में यह जल वाष्प से संयोग करके सल्फ्यूरिक अम्ल की बूँदे बनाता है। गरम करने पर विशुद्ध सल्फ्यूरिक अम्ल से वाष्प निकलती है जिसमें सल्फर ट्राइ आक्साइड रहता है और फिर 238° से० पर जब यह क्वथन करता है, तब इसका स्थायी संघटन 98% H_2SO_4 तथा 2% जल होता है। यही व्यापारिक साधारण "सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल" है।

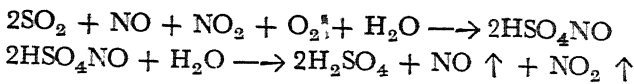
सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल अत्यन्त संक्षारक है। इसमें जल के लिए प्रबल बन्धुता है और जब इसे जल में मिलाते हैं तो हाइड्रोनियम आयन बनने के कारण प्रचुर मात्रा में ऊष्मा उन्मुक्त होती है।

$$H_2SO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + SO_4^{--}$$

इसका तनूकरण करते समय सान्द्र अम्ल को पतली धार से जल में डालना चाहिए और आलोडन करना चाहिए। जल को कभी अम्ल में नहीं डालना चाहिए क्योंकि ऐसा करने से कड़कड़ की ध्वनि हो सकती है और अम्ल की बूंदें पात्र के बाहर आ सकती हैं। इस तनूकृत अम्ल का आयतन इसके रचकों से कम होता है। $H_2SO_4 + 2H_2O[(H_3O)^+_2 (SO_4)^{--}]$ रूप में उच्चतम सान्द्रता होती है। विभिन्न मात्रा में सल्फर ट्राइ आक्साइड अथवा जल युक्त सल्फ्यूरिक अम्ल को ठंडा करने पर जो क्रिस्टलीय प्रावस्थायें बनती हैं वे हैं–$H_2S_2O_7$, H_2SO_4, $H_2SO_4.H_2O$ [सम्भवतः $(H_3O)_2^+(HSO_4)^{--}$]$\cdot H_2SO_4.2H_2O$, $[(H_3O)_2^+SO_4^{--}]$ तथा $H_2SO_4\cdot 4H_2O$

सल्फ्यूरिक अम्ल का उत्पादन : सल्फ्यूरिक अम्ल दो विधियों से निर्मित होता है—सम्पर्क विधि तथा सीस कक्ष विधि, जो आजकल समान रूप से महत्वपूर्ण हैं।

चित्र 14-4 सल्फ्यूरिक अम्ल निर्मित करने की सीस कक्ष विधि को प्रदर्शित करने वाला प्रदर्शनात्मक प्रयोग।

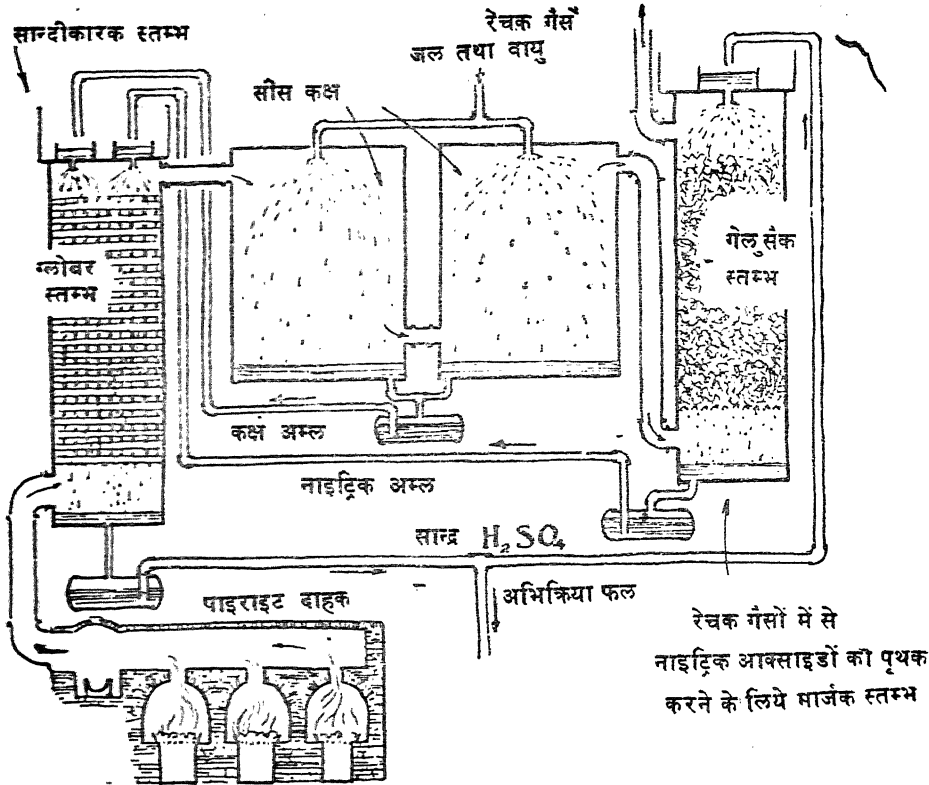
सम्पर्क विधि में सल्फर डाइ आक्साइड के उत्प्रेरकीय आक्सीकरण द्वारा सल्फर ट्राइ आक्साइड बनाई जाती है (इस विधि के नाम से यह प्रकट होता है कि ठोस उत्प्रेरक पर गैसों के सम्पर्क से अभिक्रिया होती है)। पहले सूक्ष्मतः विभाजित प्लैटिनम उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होता था किन्तु अब वैनैडियम पेंटाक्साइड, V_2O_5 ने अधिकांशतः इसका स्थान ग्रहण कर लिया है। तब सल्फर ट्राइ आक्साइड युक्त गैस सल्फ्यूरिक अम्ल में से होकर बुदबुदाई जाती है जिसमें सल्फर ट्राइ आक्साइड का अवशोषण हो जाता है। अन्त में उचित मात्रा में जल मिलाकर 98% अम्ल बाहर निकाल लिया जाता है।

सीस कक्ष विधि के सिद्धान्त को निम्न प्रयोग (चित्र 14.4) द्वारा दिखाया जा सकता है। एक बड़े पलिघ में चार अन्तर्गामी नलिकायें तथा एक छोटी सी वहिर्गामी नलिका लगी रहती हैं। इनमें से तीन नलिकाये एक धावन बोतल से आती हैं और चौथी एक पलिघ से, जिसमें जल उबाला जा सकता है। जब आक्सिजन, सल्फर डाइ आक्साइड, नाइट्रिक आक्साइड तथा अल्प मात्रा में जलवाष्प को बड़े पलिघ में प्रविष्ट किया जाता है तो नाइट्रोसो सल्फ्यूरिक अम्ल,

(सफ्यूरिक अम्ल जिसमें एक हाइड्रोजन परमाणु नाइट्रोसो समूह, —N̈=Ö: द्वारा प्रतिस्थापित होता है) के श्वेत क्रिस्टल बनते हैं। जब छोटे पलिघ में जल को उबाल करके इस बड़े पलिघ में भाप प्रेषित की जाती है तो ये क्रिस्टल अभिक्रिया करके सल्फ्यूरिक अम्ल की बूंदे बनाते हैं और नाइट्रोजन के आक्साइड विमुक्त होते हैं। वास्तव में, नाइट्रोजन के आक्साइड आक्सिजन द्वारा सल्फर डाइ आक्साइड के आक्सीकरण को उत्प्रेरित करते हैं। जो जटिल अभिक्रियायें घटित होती हैं उन्हें संक्षेप में इस प्रकार लिखा जा सकता है।

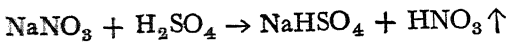
$$2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O \longrightarrow 2HSO_4NO$$
$$2HSO_4NO + H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + NO \uparrow + NO_2 \uparrow$$

प्रथम अभिक्रिया में नाइट्रोजन के जो आक्साइड, NO तथा NO_2 भाग लेते हैं वे दूसरी अभिक्रिया में विमुक्त हो जाते हैं, और बारम्बार काम में लाये जा सकते हैं।

व्यावहारिक रूप में ये अभिक्रियायें बड़े बड़े सीस-स्तरीकृत कक्षों में सम्पन्न होती हैं (चित्र 14.5)। इस प्रकार से जो अम्ल बनता है, वह **कक्ष अम्ल** कहलाता है और उसमें 65-70% H_2SO_4 होता है। गंधक बर्नर (दाहक) या पाइराईट बर्नर (दाहक) से प्राप्त गरम गैसों के द्वारा जल के बाष्पन द्वारा इसे 78% तक सान्द्रित किया जा सकता है। यह प्रक्रिया सीस-स्तरीकृत स्तम्भ (**ग्लोबर टावर**) में अम्लसह पनाली के ऊपर अम्ल को टपकाकर की जाती है। इसी प्रकार का एक स्तम्भ (**गलुसैक टावर**) निर्वात गैसों में से नाइट्रोजन के आक्साइडों को पृथक् करने के लिये प्रयुक्त होता है। इसके पश्चात् नाइट्रोजन के आक्साइडों को कक्ष में पुनः प्रविष्ट किया जाता है।

सल्फ्यूरिक अम्ल के रासायनिक गुणधर्म एवं उपयोग

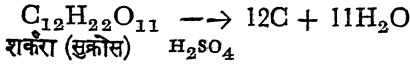
सल्फ्यूरिक अम्ल के उपयोग इसके गुणधर्मों द्वारा निश्चित होते हैं—**अम्ल के रूप में**, **निर्जलीकारक** के रूप में तथा **आक्सीकारक** के रूप में।

चित्र 14.5 सल्फ्यूरिक अम्ल तैयार करने की सीस कक्ष विधि।

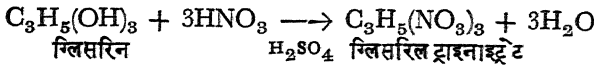
सल्फ्यूरिक अम्ल का क्वथनांक उच्च है (330° से०) जिससे यह अधिक बाष्पशील अम्लों के लवणों के साथ इन अम्लों को तैयार करते समय प्रयुक्त किया जाता है। उदाहरणार्थ, नाइट्रिक अम्ल किसी नाइट्रेट को, जैसे कि सोडियम नाइट्रेट को, सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करके प्राप्त किया जा सकता है :

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HNO_3 \uparrow$$

नाइट्रिक अम्ल 86° से० पर आसवित होकर बाहर चला जाता है। यह विलेय फास्फेटीय उर्वरकों के उत्पादन (अध्याय 16), उर्वरक के रूप में अमोनियम सल्फेट के उत्पादन, अन्य सल्फेटों के उत्पादन तथा अनेक रसायन एवं दवाओं के उत्पादन में भी प्रयुक्त होता है। इस्पात को यशद (जिक), वंग (टिन) अथवा इनैमेल से लेपित करने के पूर्व सल्फ्यूरिक अम्ल के अवगाह में डुबोकर उसका लोह-मोरचा साफ कर लिया जाता है। साधारण संचायक सेलों में विद्युत्-अपघट्य के रूप में सल्फ्यूरिक अम्ल के प्रयुक्त होने का उल्लेख पहले ही किया जा चुका है (अध्याय 12)।

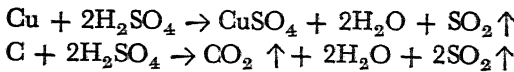
सल्फ्यूरिक अम्ल में जल के लिये प्रबल बन्धुता होती है जिसके कारण यह एक प्रभावशाली निर्जलीकारक है। जो गैसें अभिक्रिया नहीं करतीं वे सल्फ्यूरिक अम्ल में बुदबुदा-

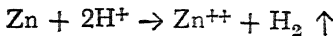
कर शुष्क की जा सकती हैं। सान्द्र अम्ल की निर्जलीकारक शक्ति इतनी प्रबल होती है कि यह कार्बनिक यौगिकों में से, यथा शर्करा में से, हाइड्रोजन तथा आक्सिजन को जल के रूप में विलग कर सकता है

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2SO_4} 12C + 11H_2O$$
शर्करा (सुक्रोस)

($\xrightarrow{H_2SO_4}$ संकेत से यह प्रकट होता है कि H_2SO_4 इस अभिक्रिया को दाहिनी ओर अग्रसर करता है)। अनेक विस्फोटक पदार्थ, जैसा ग्लिसरिल ट्राइ नाइट्रेट (नाइट्रोग्लिसरिन) कार्बनिक यौगिकों पर नाइट्रिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा बनाये जाते हैं जिसमें विस्फोटक पदार्थ तथा जल बनते हैं।

$$C_3H_5(OH)_3 + 3HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_3H_5(NO_3)_3 + 3H_2O$$
ग्लिसरिन ग्लिसरिल ट्राइनाइट्रेट

ये उत्क्रमणीय अभिक्रियायें नाइट्रिक अम्ल के साथ सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में ही जो अपनी निर्जलीकारक क्रिया द्वारा अभिक्रियाफलों को उत्पन्न करता है, दाहिनी ओर अग्रसर की जाती हैं।

गरम सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल एक प्रभावशाली आक्सीकारक है। इसके अपचयन से प्राप्त अभिक्रियाफल सल्फर डाइ आक्साइड है। यह ताम्र को विलयित करता है और कार्बन तक को आक्सीकृत कर देता है :

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2 \uparrow$$
$$C + 2H_2SO_4 \rightarrow CO_2 \uparrow + 2H_2O + 2SO_2 \uparrow$$

गरम सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा ताम्र का विलयन एक सामान्य अभिक्रिया का दृष्टान्त प्रस्तुत करता है—वह है एक अम्ल में आक्सीकारक के प्रभाव द्वारा अक्रियाशील धातु का विलयन। विद्युत् वाहक बल श्रेणी में हाइड्रोजन के ऊपर जितनी क्रियाशील धातुयें हैं वे हाइड्रोजन आयन द्वारा अपने धनायनों में आक्सीकृत हो जाती हैं और हाइड्रोजन आयन स्वयं तात्विक हाइड्रोजन में अपचित हो जाते हैं। उदाहरण के लिए

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{++} + H_2 \uparrow$$

इस श्रेणी में ताम्र हाइड्रोजन के नीचे हैं अतः उसमें यह अभिक्रिया नहीं होती। किन्तु किसी प्रबलतर आक्सीकारक द्वारा, जैसे कि क्लोरीन, नाइट्रिक अम्ल अथवा उपर्युक्त वर्णित गरम सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा यह क्यूप्रिक आयन में आक्सीकृत किया जा सकता है।

सल्फेट : समाधारों के साथ संयोग करके सल्फ्यूरिक अम्ल **सामान्य सल्फेट** यथा पोटैसियम सल्फेट, K_2SO_4 तथा **हाइड्रोजन सल्फेट या अम्ल सल्फेट** यथा पोटैसियम हाइड्रोजन सल्फेट, $KHSO_4$ बनाता है।

अत्यल्प विलेय सल्फेट खनिजों के रूप में पाये जाते हैं। इनमें $CaSO_4.2H_2O$ (जिप्सम), $SrSO_4$, $BaSO_4$ (बैराइट) तथा $PbSO_4$ सम्मिलित हैं। सल्फेटों में बेरियम सल्फेट सबसे कम विलेय है और इसका श्वेत अवक्षेप प्राप्त कर सल्फेट आयन की परीक्षा की जाती है।

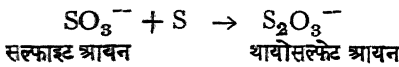
सामान्य विलेय सल्फेटों में Na_2SO_4-$10H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4.\ 7H_2O$ (एप्सम लवण), $CuSO_4.\ 5H_2O$ (नीलाथोथा), $Fe\ SO_4.\ 7H_2O$, $(NH_4)_2.\ Fe\ (SO_4)$ $6H_2O$ (एक भलीभाँति क्रिस्टलित, सरलतापूर्वक परिष्कृत लवण जो वैश्लेषिक रसायन में

फेरस आयन के मानक विलयन बनाने में प्रयुक्त होता है), $ZnSO_4 . 7H_2O$, $KAl(SO_4)_2 12H_2O$ (फिटकरी, एलम), $(NH_4)Al(SO_4)_2 . 12H_2O$ (एमोनियम फिटकिरी), तथा $K_2Cr(SO_4)_2.12H_2O$ (क्रोम फिटकरी) है।

परआक्सि-सल्फ्यूरिक अम्ल : सल्फ्यूरिक अम्ल में गंधक अपनी उच्चतम दशा में रहता है। जब सल्फ्यूरिक अम्ल पर कोई प्रबल आक्सीकारक (हाइड्रोजन परऑक्साइड अथवा उपयुक्त विद्युत् विभव पर धनाग्र) क्रिया करता है तो केवल आक्सिजन परमाणुओं का ही आक्सीकरण हो सकता है और आक्सीकरण संख्या –2 से –1 हो जाती है। इन आक्सीकरण के अभिक्रियाफल **परऑक्सि सल्फ्यूरिक अम्ल,** H_2SO_5 तथा **परऑक्सि डाइ सल्फ्यूरिक अम्ल,** $H_2S_2O_8$ हैं जिनका उल्लेख अध्याय 12 में हो चुका है। ये अम्ल तथा इनके लवण विरंजकों के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

14-7 थायो अथवा सल्फो अम्ल

सोडियम थायोसल्फेट $Na_2S_2O_3.5H_2O$ (गलती से "हाइपो" कहते हैं जो स्वय सोडियम हाइड्रोसल्फाइड का पुराना नाम है) फोटोग्राफी में प्रयुक्त होने वाला पदार्थ है (अध्याय 28)। सोडियम सल्फाइट के विलयन को उबालने पर वह मुक्त गंधक के साथ-साथ बनता है।

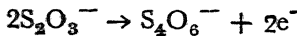
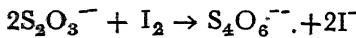
$$\underset{\text{सल्फाइट आयन}}{SO_3^{--}} + S \rightarrow \underset{\text{थायोसल्फेट आयन}}{S_2O_3^{--}}$$

थायोसल्फ्यूरिक अम्ल, $H_2S_2O_3$ अस्थायी होता है और थायोसल्फेट विलयन को अम्ल से अभिकृत करने पर सल्फर डाइ आक्साइड तथा गंधक प्राप्त होता है।

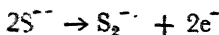
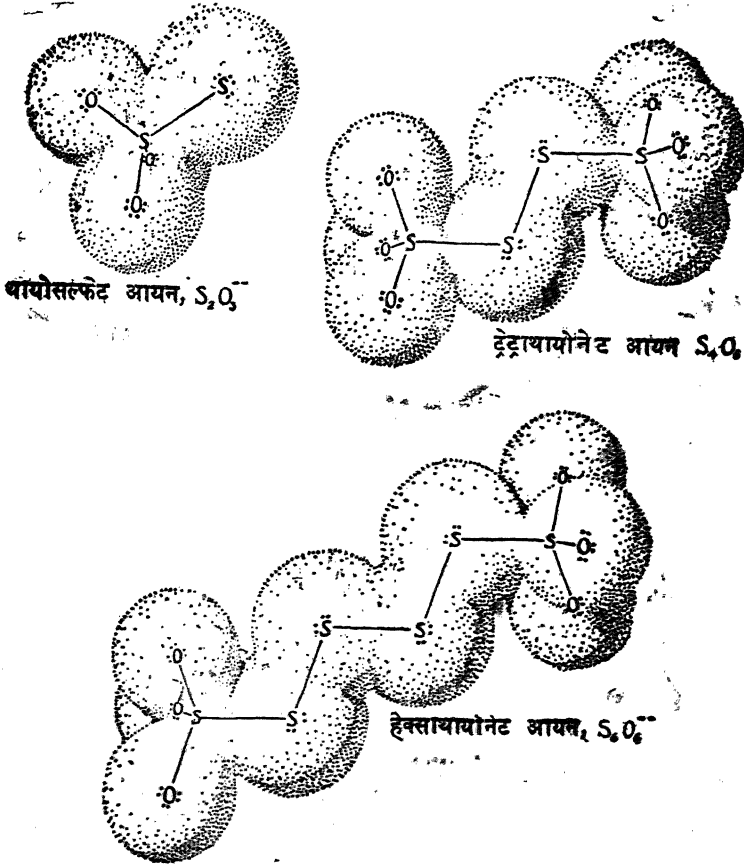
थायोसल्फेट आयन, $S_2O_3^{--}$ की संरचना अत्यन्त रोचक है क्योंकि गंधक के दोनों परमाणु एकसमान नहीं होते। यह आयन एक सल्फेट आयन, SO_4^{--} की भाँति है जिसमें से एक आक्सिजन परमाणु एक गंधक परमाणु द्वारा प्रतिस्थापित हो गया है। इसमें केन्द्रीय गंधक की आक्सीकरण संख्या 6 निर्धारित की जा सकती है और संलग्न गन्धक परमाणु की आक्सीकरण संख्या –2।

थायोसल्फेट आयन सरलतापूर्वक **टेट्राथायोनेट आयन,** $S_4O_6^{--}$ में आक्सीकृत किया जा सकता है, विशेषकर आयोडीन द्वारा

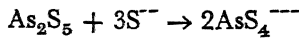
$$2S_2O_3^{--} \rightarrow S_4O_6^{--} + 2e^-$$

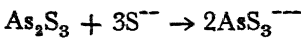
अथवा

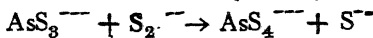
$$2S_2O_3^{--} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{--} + 2I^-$$

थायोसल्फेट आयन तथा आयोडीन के मध्य की यह अभिक्रिया आक्सीकारकों तथा अपचायकों के मात्रात्मक निश्चयन में अत्यन्त उपयोगी है। चित्र 14.6 में टेट्रा थायोनेट आयन की संरचना दिखाई गई है। इसमें परऑक्सि डाइ सल्फेट आयन के परऑक्साइड समूह के स्थान पर डाइ सल्फाइड समूह $-\ddot{\underset{..}{S}}-\ddot{\underset{..}{S}}-$ रहता है। थायोसल्फेट आयन का टेट्राथायोनेट आयन में आक्सीकरण सल्फाइड आयन, S^{--} के डाइ सल्फाइड आयन $\left[:\ddot{\underset{..}{S}}-\ddot{\underset{..}{S}}:\right]^{--}$ में आक्सीकरण के अनुरूप है :—

$$2S^{--} \rightarrow S_2^{--} + 2e^-$$

चित्र 14.6 थायोसल्फेट आयन तथा सम्बद्ध आयन।

थायो सल्फ्यूरिक अम्ल ऐसे अम्लों के एक समान्य वर्ग का प्रतिनिधित्व करता है, जिसे **थायो** अ᳚ या **सल्फो अम्ल** कहते हैं, जिसमें आक्सिजन अम्ल के एक से अधिक आक्सिजन परमाणु डाइ आर्सेनिक पेंटासल्फाइड, सोडियम सल्फाइड विलयन में विलेय होकर थायोआर्सेनेट आय sS_4^{---} बनाता है जो पूर्णतया आर्सेनेट आयन AsO_4^{---} के अनुरूप है।

$$As_2S_5 + 3S^{--} \rightarrow 2AsS_4^{---}$$

डाइ आर्सेनिक ट्राइ सल्फाइड भी विलयति हो जाता है और थायो आर्सेनाइट आयन बनाता है :

$$As_2S_3 + 3S^{--} \rightarrow 2AsS_3^{---}$$

यदि विलयन में डाइ सल्फाइड आयन, S_2^{--} वर्तमान हों तो थायो आर्सेनाइट आयन थायोआर्सेनेट आयन में आक्सीकृत हो जाते हैं :

$$AsS_3^{---} + S_2^{--} \rightarrow AsS_4^{---} + S^{--}$$

सामान्य गुणात्मक वैश्लेषिक विधियों में सोडियम सल्फाइड तथा सोडियम डाइ-सल्फाइड का क्षारीय विलयन (अथवा ऐमोनियम सल्फाइड का) कतिपय धातुओं तथा

उपधातुओं के अवक्षेपित सल्फाइडों को पृथक् करने के लिए व्यवहृत किया जाता है। यह पृथक्करण कतिपय सल्फाइडों (HgS, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2) द्वारा थायो ऋणायन बनाने की क्षमता पर तथा अन्यों (Ag_2S, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS) के अविलेय बने रहने पर निर्भर करता है।

14-8 सिलीनियम तथा टेलूरियम

सिलीनियम तथा टेलूरियम के भौतिक गुणधर्म गंधक से पृथक् हैं जैसा कि आवर्त सारणी में उनकी स्थिति से आशा की जाती है। इसके गलनांक, क्वथनांक तथा घनत्व उच्चतर हैं जैसा कि सारणी 14.2 में दिखाया जा चुका है।

अणुभार में वृद्धि के साथ ही धात्विक स्वभाव में वृद्धि का होना अत्यन्त चमत्कारिक है। गंधक विद्युत् का अचालक है, इसी प्रकार सिलीनियम का लाल अपररूप भी। भूरे सिलीनियम में अल्प किन्तु मापने योग्य इलेक्ट्रानीय चालकता होती है। टेलूरियम अर्द्ध-चालक होती है और इसकी चालकता धातुओं के एक प्रतिशत का एक अंश ही होती है। भूरे सिलीनियम की विशेषता यह है कि दृश्य प्रकाश में रखने से इसकी विद्युत् चालकता में काफी वृद्धि आ जाती है। इसका यह गुणधर्म सिलीनियम सेलों में प्रकाश-तीव्रता मापने के काम आता है।

काँच में लाल पन्ने का रंग प्रदान करने के लिए भी सिलीनियम का प्रयोग किया जाता है और काँच में लोह की उपस्थिति के कारण जो हरा रंग उत्पन्न होता है उसके निराकरण के लिए भी सिलीनियम का प्रयोग होता है।

सिलीनियम तथा टेलूरियम के रासायनिक गुणधर्म गन्धक की ही भाँति हैं किन्तु वे कम विद्युत्‌ऋणात्मक (अधिक धात्विक) हैं। साथ ही, षट धनात्मक टेलूरियम की लिगैण्डता 4 से बढ़कर 6 हो जाती है, जिसके कारण टेलूरिक अम्ल का सूत्र H_6TeO_6 है। इसके प्रतिनिधि यौगिकों को ऊपर की तालिका में प्रदर्शित किया जा चुका है।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

गन्धक की प्रमुख आक्सीकरण दशायें—2, 0, + 4, + 6।

समचतुर्भुजीय गंधक, एकनताक्ष गंधक, द्रव—γ गंधक, द्रव–μ–गंधक, S_8,S_6,S_2।

गंधक उत्खनन की फ्रैश्च विधि। हाइड्रोजन सल्फाइड, धातु सल्फाइड, हाइड्रोजन डाइ सल्फाइड, बहु-सल्फाइड, पाइराइट।

संक्रमण ताप अथवा किसी पदार्थ के क्रिस्टलीय रूपों के मध्य संक्रमण बिन्दु, अतिशीतल द्रव।

सल्फर डाइ आक्साइड, सल्फ्यूरस अम्ल, कैल्सियम हाइड्रोजन सल्फाइट।

सल्फर ट्राइ आक्साइड, सल्फ्यूरिक अम्ल, सधूम सल्फ्यूरिक अम्ल (ओलियम), डाइ सल्फ्यूरिक अम्ल (पाइरो सल्फ्यूरिक अम्ल)।

सम्पर्क विधि तथा सीस-कक्ष विधि।

अम्ल के रूप में, निर्जलीकारक के रूप में तथा आक्सीकारक के रूप में सल्फ्यूरिक अम्ल।

जिप्सम: बैराइट, नीलाथोथा, एप्सम लवण, फिटकिरी, ऐमोनियम फिटकिरी, क्रोम फिटकिरी, अन्य सल्फेट।

परऑक्सि सल्फ्यूरिक अम्ल तथा परऑक्सि डाइ सल्फ्यूरिक अम्ल, सोडियम थायोसल्फेट, थायोसल्फेट आयन, टेट्राथायोनेट आयन, थायो अम्ल (सल्फो अम्ल)।

सिलीनियम तथा टेलूरियम और उनके यौगिक।

अभ्यास

14.1 गंधक की प्रत्येक प्रमुख आक्सीकरण दशा से अम्ल निर्माण का आक्सीकरण-अपचयन समीकरण लिखिये।

14.2 गंधक उत्खनन की फ्रैश्च विधि का वर्णन कीजिए।

14.3 Na_2S_4 की इलेक्ट्रानीय संरचना क्या है?

14.4 बहु-सल्फाइड को अम्ल से अभिकृत करने पर क्या होता है? समीकरण लिखिये।

14.5 (क) एक ऐसी रासायनिक अभिक्रिया द्वारा जिसमें गंधक परमाणु का आक्सीकरण या अपचयन होता हो;

(ख) एक ऐसी रासायनिक अभिक्रिया द्वारा जिसमें गंधक की आक्सीकरण संख्या में कोई परिवर्तन न होता हो।

H_2S, SO_2 तथा SO_3 में से प्रत्येक के बनाने के रासायनिक समीकरण लिखिए।

14.6 गंधक के दो प्राकृतिक स्रोतों के नाम और सूत्र बताइए।

14.7 SO_2 से SO_3 आक्सीकरण में उत्प्रेरक का क्या कार्य है?

14.8 इलेक्ट्रानीय संरचना के अनुसार सल्फर ट्राइ आक्साइड के गुणधर्मों की सविस्तार व्याख्या कीजिए।

14.9 सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल (98%, घनत्व 1.838 ग्रा०/सेमी०^3) से H^+ के अनुसार लगभग $1M$ विलयन कैसे तैयार कीजियेगा ?

14.10 अधिक बाष्पशील अम्लों के निर्माण के लिए सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल का प्रयोग इस अध्याय तथा पूर्ववर्ती अध्याओं में जहाँ हुआ हो उन सबके उदाहरण दीजिए। यह विधि हाइड्रोजन आयोडाइड को तैयार करने में क्यों नहीं प्रयुक्त हो सकती ?

14.11 सल्फ्यूरिक अम्ल के उपयोग के तीनों प्रकारों को बताने वाली रासायनिक अभिक्रियायें अंकित कीजिए।

14.12 पाइरोसल्फ्यूरिक अम्ल की इलेक्ट्रानीय संरचना क्या है ?

14.13 परऑक्सि सल्फ्यूरिक अम्ल तथा परऑक्सि-डाइ सल्फ्यूरिक अम्ल की इलेक्ट्रानीय संरचनायें क्या हैं ?

14.14 निम्न के लिए इलेक्ट्रानीय संरचना समीकरण लिखिए :

(क) सल्फाइट आयन तथा गंधक से थायोसल्फेट आयन की प्राप्ति ;

(ख) थायोसल्फेट आयन तथा आयोडीन से टेट्राथायोनेट आयन तथा आयोडाइड आयन की प्राप्ति।

14.15 सिलीनियम तथा टेलूरियम के आक्साइडों तथा आक्सि-अम्लों के नाम एवं सूत्र लिखिये।

14.16 1 टन पाइराइट, FeS_2, के जलाने पर मानक अवस्थाओं में सल्फर डाइ आक्साइड का कितना आयतन उत्पन्न होगा ?

14.17 ऐल्यूमिनियम तथा ताँबे की मिश्रधातु के 1.000 ग्रा० नमूने को अम्ल में विलयित किया गया और विलयन को हाइड्रोजन सल्फाइड से संतृप्त करके छान लिया गया। अवक्षेप में क्यूप्रिक सल्फाइड, CuS, था जिसे सुखाकर तौला गया। इसका भार 95.5 मिग्रा० निकला। इस मिश्रधातु में ताम्र का प्रतिशतत्व क्या है ?

14.18 (क) कार्बन डाइ सल्फाइड को जिसका क्वथनांक 46.3° से० है, रक्त तप्त कार्बन के ऊपर गंधक बाष्प प्रवाहित करके प्राप्त किया जाता है। यद्यपि गंधक के बाष्प में कार्बन ज्वलनशील है फिर भी कार्बन डाइ सल्फाइड बनता है। इस अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।

(ख) उत्प्रेरक के रूप में आयोडीन की उपस्थिति में कार्बन डाइ सल्फाइड क्लोरीन से अभिक्रिया करके कार्बन टेट्राक्लोराइड तथा डाइ सल्फर डाइ क्लोराइड S_2Cl_2 बनाता है। इस अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।

(ग) यह मानते हुए कि गंधक बाष्प अपने निम्न-ताप रूप (S_8) में है, इन दोनों अभिक्रियाओं के लिए गैस-आयतन सम्बन्ध बताइये।

14.19 पोटैसियम हाइड्रोजन सल्फेट को मध्यम ताप पर गरम करने पर पोटैसियम पाइरोसल्फेट, $K_2S_2O_7$ बनता है। कुछ धात्विक आक्साइड, जैसे कि फेरिक आक्साइड, पिघले पोटैसियम परसल्फेट में विलयित हो सकते हैं। इस प्रकार से जो अभिक्रियायें होती हैं उनके समीकरण लिखिए।

१५

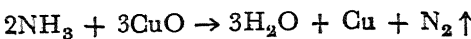
नाइट्रोजन

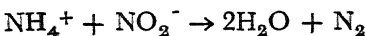
नाइट्रोजन आवर्त सारणी के पंचम समूह का सबसे हल्का तत्व है। इस समूह के अन्य तत्व फास्फोरस, आर्सेनिक, ऐंटीमनी तथा बिस्मथ (देखिये अध्याय 16) हैं। नाइट्रोजन का रसायन अत्यन्त रोचक एवं महत्वपूर्ण है। जीवित द्रव्यों को निर्मित करने वाले पदार्थों में, जिनमें प्रोटीन भी सम्मिलित हैं, नाइट्रोजन आवश्यक तत्व के रूप में विद्यमान रहता है। इसके महत्वपूर्ण यौगिकों में विस्फोटक, उर्वरक तथा अन्य औद्योगिक पदार्थ सम्मिलित हैं।

प्रकृति में तात्विक नाइट्रोजन वायुमण्डल में पाया जाता है जिसमें आयतन के अनुसार यह 78% है। यह रंगविहीन, गंधविहीन एवं स्वादरहित गैस है जो द्विपरमाणुक अणुओं, N_2, से बनी हुई है। 0° से० तथा 1 वायु० दाब पर 1 लिटर नाइट्रोजन का भार 1.2506 ग्रा० है। यह गैस −195.8° से० पर रंगविहीन द्रव में और −209.86° से० पर एक श्वेत ठोस के रूप में संघनित हो जाती है। जल में नाइट्रोजन अत्यल्प विलेय है—0° से० तथा 1 वायु० पर 1 लिटर जल 23.5 मिली० गैस विलियत होती है।

रासायनिक रूप में नाइट्रोजन अक्रियाशील है—न तो यह ज्वलनशील है और न साधारण ताप पर अन्य तत्वों के साथ अभिक्रिया ही करती है। उच्च तापों पर यह लिथियम, मैगनीशियम, कैल्सियम तथा बोरान से संयोग करके **नाइट्राइड** बनाती है जिनके सूत्र क्रमशः Li_3N, Mg_3N_2, Ca_3N_2 तथा BN हैं। यदि इसे आक्सिजन के साथ मिश्रित करके विद्युत् विसर्जन किया जाय तो मन्दगति से **नाइट्रिक आक्साइड**, NO, बनता है।

व्यापारिक रूप में द्रव वायु के प्रभाजित आसवन द्वारा नाइट्रोजन तैयार की जाती है। प्रयोगशाला में वायु की आक्सिजन को विलग करके नाइट्रोजन को कुछ-कुछ अशुद्ध रूप में सुगमतापूर्वक से तैयार किया जाता है। तप्त ताम्र आक्साइड द्वारा ऐमोनिया के आक्सीकरण से भी इसे प्राप्त कर सकते हैं:

$$2NH_3 + 3CuO \rightarrow 3H_2O + Cu + N_2\uparrow$$

ऐमोनियम आयन तथा नाइट्राइट आयन की अभिक्रिया द्वारा नाइट्रोजन की प्राप्ति भी एक सुविधाजनक विधि है:

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow 2H_2O + N_2$$

ऐमोनियम नाइट्राइट एक अस्थायी पदार्थ है जिसे तैयार करके प्रयोग में लाने के लिए संचित नहीं किया जा सकता। इस विधि के अनुसार नाइट्रोजन तैयार करने के

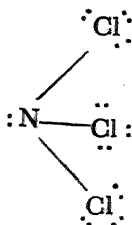
लिये सोडियम नाइट्राइट तथा एमोनियम क्लोराइड को मिलाया जा सकता है। थोड़े से अम्ल की उपस्थिति में अत्यन्त तीव्रता के साथ अपघटन होने लगता है।

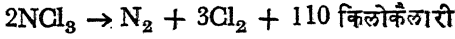
15-1 नाइट्रोजन की आक्सीकरण दशायें

नाइट्रोजन के ऐसे यौगिक ज्ञात हैं जिनमें −3 से लेकर +5 तक के समस्त आक्सीकरण-स्तर प्रदर्शित होते हैं। इनमें से कुछ यौगिक नीचे की तालिका में दिखाये गये हैं :

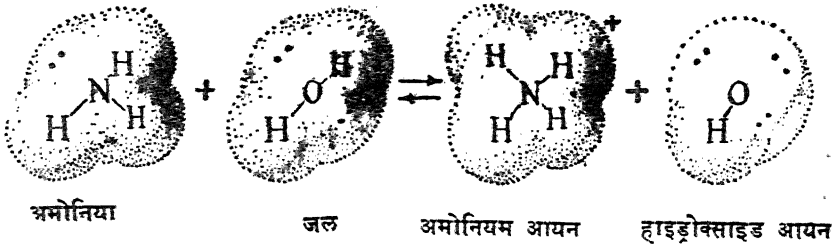
आक्सीकरण-स्तर	यौगिक	
+5	N_2O_5 डाइ नाइट्रोजन पेंटाआक्साइड	HNO_3 नाइट्रिक अम्ल
+4	NO_2 नाइट्रोजन डाइ आक्साइड N_2O_4 डाइनाइट्रोजन टेट्राआक्साइड	
+3	N_2O_3 डाइ नाइट्रोजन ट्राइआक्साइड	HNO_2 नाइट्रस अम्ल
+2	NO नाइट्रिक आक्साइड	
+1	N_2O नाइट्रस आक्साइड	$H_2N_2O_2$ हाइपोनाइट्रस अम्ल
0	N_2 मुक्त नाइट्रोजन	
−1	NH_2OH हाइड्रोक्सिल ऐमीन	
−2	N_2H_4 हाइड्रैजीन	
−3	NH_3 ऐमोनिया	NH_4^+ ऐमोनियम आयन

मुक्त नाइट्रोजन आश्चर्यजनक रूप से स्थायी है और यही स्थायित्व अनेक नाइट्रोजन यौगिकों के विस्फोटक गुणधर्मों के लिये उत्तरदायी है। सामान्यतया केवल एकाकी बन्धों वाले अणुओं की तुलना में त्रिगुणबन्ध वाला अणु कम स्थायी होता है : उदाहरणार्थ ऐसीटिलीन H—C≡C—H विस्फोटक है और कभी कभी भयानक अधिस्फोट होता है। किन्तु नाइट्रोजन अणु में : N≡N : त्रिगुण बन्ध विशेष रूप से स्थायी प्रतीत होता है। यह अनुमान किया जाता है कि यदि नाइट्रोजन बन्ध सामान्य हों और एकाकी बन्धों के ही समान उनमें ऊर्जा (जैसे कि चतुष्फलकीय N_4 अणु में, अध्याय 11 में वर्णित P_4 अणु की भाँति) तो इसकी तुलना में नाइट्रोजन अणु 110 किलोकैलारी/मोल अधिक स्थायी होगा।

अस्थायी नाइट्रोजन यौगिक का एक उदाहरण नाइट्रोजन ट्राइक्लोराइड है :

एक ओर जहाँ अन्य अधात्विक क्लौराइड (यथा PCl_3, CCl_4, SCl_2, OCl_2) स्थायी हैं, यह पदार्थ हिलाने पर प्रचण्ड विस्फोट करता है और प्रचुर मात्रा में ऊष्मा मुक्त होती है—

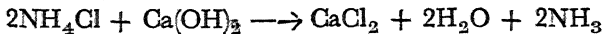
$$2NCl_3 \rightarrow N_2 + 3Cl_2 + 110 \text{ किलोकैलारी}$$

इस अभिक्रिया में जितनी ऊष्मा मुक्त होती है वह नाइट्रोजन अणु के अधिक-स्थायित्व के समान होती है।

15-2 ऐमोनिया और उसके यौगिक

ऐमोनिया NH_3 : एक सरलता से संघननीय गैस (क्वथनांक–33.3° से०, गलनांक –77.7° से०) है जो जल में सुगमतापूर्वक विलेय है। यह रंगविहीन गैस है। इसमें तीक्ष्ण गंध होती है जो गोशालाओं और खाद के गड्ढों के आसपास, जहाँ कार्बनिक पदार्थों के अपघटन द्वारा ऐमोनिया उत्पन्न होती है, प्राप्त की जा सकती है। जल में ऐमोनिया के विलयन को ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड कहते हैं (कभी कभी जलीय ऐमोनिया) जिसमें NH_3, NH_4OH (ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड), NH_4^+ तथा OH^- अणुक प्रजातियाँ वर्तमान रहती हैं। ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड एक क्षीण समाधार है और ऐमोनियम आयन तथा हाइड्रोक्साइड आयन (चित्र 15.1) में बहुत कम आयनित होता है

चित्र 15.1 अमोनिया तथा जल की अभिक्रिया द्वारा अमोनिया आयन तथा हाइड्रोक्साइड आयन की उत्पत्ति।

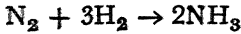
ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड अणु में ऐमोनियम आयन तथा हाइड्रोक्साइड आयन एक हाइड्रोजन बन्ध द्वारा बँधे होते हैं।

ऐमोनिया का निर्माण : प्रयोगशाला में किसी ऐमोनियम लवण, जैसे कि ऐमोनियम क्लोराइड, NH_4Cl को एक प्रबल क्षार, जैसे कि सोडियम हाइड्रोक्साइड या कैल्सियम हाइड्रोक्साइड के साथ गरम करके सरलतापूर्वक ऐमोनिया प्राप्त की जाती है:

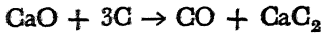
$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3$$

सान्द्र ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड को गरम करके भी यह गैस प्राप्त की जा सकती है।

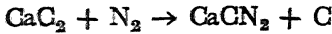
ऐमोनिया उत्पादन की प्रमुख व्यापारिक विधि **हैबर विधि** है जिसमें उत्प्रेरक की उपस्थिति में (सामान्यतः मालिब्डिनम या अन्य पदार्थों के साथ लोह जिससे उत्प्रेरकीय सक्रियता बढ़ जाय) नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन का उच्च दाब पर (कई सौ वायुमण्डल)

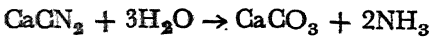
प्रत्यक्ष संयोजन होता है। प्रयुक्त होने वाली गैसों को विशेष रूप से परिष्कृत होना चाहिये जिससे उत्प्रेरक विषाक्त न हो जाय। अभिक्रिया निम्न प्रकार है :

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

जो ऊष्माक्षेपी है और साम्यावस्था पर निम्न ताप की अपेक्षा उच्च ताप पर ऐमोनिया की उपलब्धि कम होती है। फिर भी निम्न ताप पर गैसें अत्यन्त मन्द गति से अभिक्रिया करती हैं। यह अभिक्रिया व्यापारिक विधि के रूप में तभी व्यवहृत हो सकी जब ऐसे उत्प्रेरक की खोज हो ली जो 500° से० पर अभिक्रिया-वेग को सन्तोषजनक रूप से बढ़ा सके। यदि गैस मिश्रण वायुमण्डलीय दाब पर रहता है तो अपेक्षाकृत इतने न्यून ताप पर भी साम्यावस्था प्रतिकूल ही रहती है और 0.1% मिश्रण ही ऐमोनिया में परिणत हो पाता है। किन्तु दाब में वृद्धि ऐमोनिया-निर्माण में सहायक होती है—500 वायुमण्डल दाब पर साम्यावस्था-मिश्रण में $\frac{1}{3}$ से अधिक ऐमोनिया होती है।

ऐमोनिया की अल्प मात्रा कोयले के आसवन द्वारा कोक तथा प्रदीपक गैस के उत्पादन के समय सहजात के रूप में प्राप्त होती है। सायनामाइड विधि में भी ऐमोनिया की अल्प मात्रा निर्मित की जाती है। सायनामाइड विधि में चूने तथा कोक के मिश्रण को विद्युत् भट्टी में गरम किया जाता है जिससे **कैल्सियम-एसीटिलाइड** (कैल्सियम कार्बाइड) CaC_2 बनता है

$$CaO + 3C \rightarrow CO + CaC_2$$

अब द्रव वायु के प्रभाजन द्वारा प्राप्त नाइट्रोजन को तप्त कैल्सियम एसीटिलाइड के ऊपर प्रवाहित किया जाता है जिससे कैल्सियम सायनामाइड, $CaCN_2$ बनता है :—

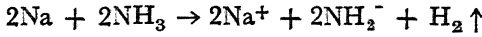
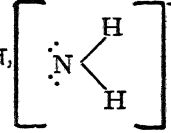
$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$$

कैल्सियम सायनामाइड को चाहें तो उर्वरक के रूप में प्रयुक्त कर सकते हैं अथवा दाबित भाप के उपचार द्वारा इसे ऐमोनिया में परिणत कर सकते हैं :—

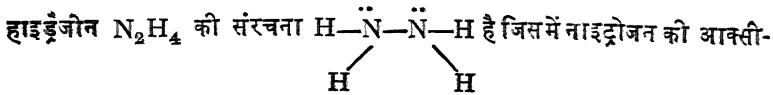
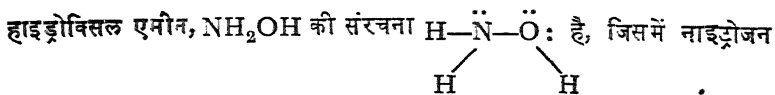
$$CaCN_2 + 3H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2NH_3$$

एमोनियम लवण : ऐमोनियम लवणों के क्रिस्टल रूप, ग्रामअणु (मोलीय) आयतन, रंग तथा अन्य गुणधर्म पोटैसियम तथा रुबीडियम लवणों के बिलकुल समान होते हैं। इस समानता का कारण है इन क्षारीय आयनों के आकार (K^+ तथा Rb^+ की त्रिज्यायें क्रमशः 1.33 Å तथा 1.48 Å हैं) एवं ऐमोनियम आयन के आकार (त्रिज्या 1.48 Å) में प्रचुर साम्य। सभी ऐमोनियम लवण जल में विलेय हैं और जलीय विलयन में पूर्णरूपेण आयनित।

ऐमोनियम क्लोराइड NH_4Cl एक श्वेत लवण है जिसका स्वाद कड़ुवा नमकीन होता है। यह शुष्क बैटरियों में (अध्याय 12) तथा टाँका लगाने और संघनित करने में अभिवाह (फ्लक्स) के रूप में प्रयुक्त होता है। ऐमोनियम सल्फेट, $(NH_4)_2SO_4$ एक महत्वपूर्ण उर्वरक है और ऐमोनियम नाइट्रेट, NH_4NO_3 अन्य पदार्थों के साथ मिश्रित होकर विस्फोटक तथा उर्वरक के रूप में काम आता है।

विलायक के रूप में द्रव एमोनिया : द्रव ऐमोनिया (क्वथनांक −33.4° से०) का परावैद्युत स्थिरांक उच्च है। यह लवणों के लिए अच्छा विलायक है और आयनिक विलयन बनाता है। इसमें क्षारीय धातुओं तथा क्षारीय मृदा धातुओं को

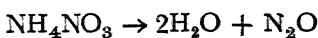
बिना रासायनिक अभिक्रिया के विलयित करने की असामान्य शक्ति भी है जिसके फलस्वरूप नीले विलयन प्राप्त होते हैं जिनमें उच्च वैद्युतचालकता एवं धात्विक कान्ति पाई जाती है। ये धात्विक विलयन धीरे-धीरे अपघटित होकर हाइड्रोजन मुक्त करते हैं और **एमाइड** बनाते हैं, जैसे कि सोडियम एमाइड, $NaNH_2$।

$$2Na + 2NH_3 \rightarrow 2Na^+ + 2NH_2^- + H_2\uparrow$$

विलयन में एमाइडों का आयनन सोडियम आयन तथा एमाइड आयन, $\left[:\ddot{N}\langle^{H}_{H}\right]^-$ में होता है, जो जलीय प्रणाली में हाइड्रोक्साइड आयन के अनुरूप होता है। द्रव ऐमोनिया में ऐमोनियम आयन जलीय प्राणाली के हाइड्रोनियम आयन के अनुरूप पाया जाता है।

एमोनिया पारद मिश्रण (अमलगम)

क्षारीय आयन से ऐमोनियम आयन की समानता एक होने के कारण ऐसा सम्भव प्रतीत होता है कि ऐमोनियम आयन को अपचित करके ऐमोनियम धातु NH_4 प्राप्त की जा सके। किन्तु इसमें सफलता नहीं प्राप्त हो सकी। फिर भी, ऐमोनियम आयन के कैथोडिक अपचयन द्वारा पारद में ऐमोनियम आयन का विलयन बनाया जा सकता है जिसे ऐमोनियम-पारद मिश्रण कहते हैं।

हाइड्रैजीन N_2H_4 की संरचना $H-\ddot{N}(H)-\ddot{N}(H)-H$ है जिसमें नाइट्रोजन की आक्सीकरण संख्या –2 है। ऐमोनिया को सोडियम हाइपोक्लोराइट द्वारा आक्सीकृत करके इसे तैयार किया जा सकता है। यह एक द्रव है जिसमें ऐमोनिया की ही भाँति क्षीण समाधारीय गुण विद्यमान है। इसका थोड़ा उपयोग राकेट-ईंधन के रूप में होता है। यह $(N_2H_5)^+Cl^-$ तथा $(N_2H_6)^{++}Cl_2^-$ जैसे लवण बनाता है।

हाइड्रोक्सिल एमीन, NH_2OH की संरचना $H-\ddot{N}(H)-\ddot{O}(H):$ है, जिसमें नाइट्रोजन एकऋणात्मक है। इसे नाइट्रिक आक्साइड या नाइट्रिक अम्ल को उपयुक्त दशाओं में अपचित करके बनाया जा सकता है। यह एक क्षीण समाधार है और यह हाइड्रोक्सिल ऐमोनियम क्लोराइड $(NH_3OH)^+Cl^-$ (जसे हाइड्रोक्सिल एमीन हाइड्रोक्लोराइड भी कहते हैं) जैसे लवण बनाता है।

15-3 नाइट्रोजन के आक्साइड

नाइट्रस आक्साइड N_2O : इसे ऐमोनियम नाइट्रेट को गरम करके प्राप्त किया जाता है :

$$NH_4NO_3 \rightarrow 2H_2O + N_2O$$

यह एक रंगविहीन, गंधविहीन गैस है जो आक्सिजन परमाणु प्रदान करके जलने में सहायता पहुँचाती है और आणविक नाइट्रोजन बच रहती है। यदि इस गैस को कुछ देर तक सूँघा

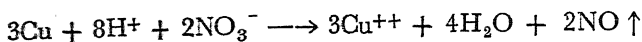
जाय तो यह मिरगी की सी अवस्था उत्पन्न कर देती है। इस प्रभाव (हम्फ्री डैवी ने सन् 1799 में इसका पता लगाया था) के कारण इसका नाम "हँसाने वाली गैस" पड़ा। अधिक देर तक सूंघने पर मूर्छा आ जाती है अतः इस गैस को वायु अथवा आक्सिजन के साथ मिलाकर साधारण शल्य क्रियाओं में सामान्य निश्चेतक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। इसे 'फेंटी हुई मलाई' बनाने के काम में भी प्रयुक्त किया जाता है। दाब में रखने पर यह मलाई में विलेय हो जाती है और जब दाब हटा लिया जाता है तो मलाई में अनेक छोटे छोटे बुलबुले भर जाते हैं, जैसे कि साधारण फेंटी मलाई हो।

नाइट्रस आक्साइड की इलेक्ट्रानीय संरचना निम्न प्रकार है :—

$$\left\{ :\ddot{N}=N=\ddot{O}: \qquad :N\equiv N-\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}: \right\}$$

सरल अणु के एक छोर पर आक्सिजन परमाणु की स्थिति के कारण आक्सीकारक के रूप में जिस सुगमता से नाइट्रस आक्साइड क्रिया करती है उसकी व्याख्या हो जाती है।

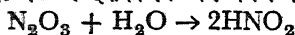
नाइट्रिक आक्साइड NO : ताम्र या पारद द्वारा तनु नाइट्रिक अम्ल को अपचित करके नाइट्रिक आक्साइड प्राप्त करते हैं :

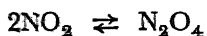
$$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \longrightarrow 3Cu^{++} + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

इस प्रकार से निर्मित गैस में अशुद्धियाँ होती हैं जैसे कि नाइट्रोजन तथा नाइट्रोजन डाइ आक्साइड। यदि इस गैस को जल के ऊपर संचित किया जाय तो यह नाइट्रोजन डाइ आक्साइड से स्वयंमेव पृथक् हो जाती है क्योंकि यह जल में अल्पविलेय है जबकि नाइट्रोजन डाइ आक्साइड जल में विलेय है।

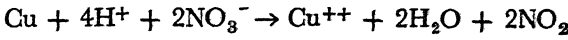
कोई धातु या अन्य अपचायक अपचयन की दशाओं के अनुसार नाइट्रिक अम्ल को आक्सीकरण की किसी निम्न दशा तक अपचित करके नाइट्रोजन डाइ आक्साइड, नाइट्रस अम्ल, नाइट्रिक आक्साइड, नाइट्रस आक्साइड, नाइट्रोजन, हाइड्रोक्सिल एमीन, हाइड्रैज़ीन अथवा ऐमोनिया (ऐमोनियम आयन) का निर्माण कर सकता है। ऐसी अवस्थायें खोज निकाली जा सकती हैं जिनके द्वारा केवल एक ही अभिक्रियाफल बने किन्तु सामान्यतः अन्य अभिक्रियाफल भी पर्याप्त मात्रा में बनते हैं। उपर्युक्त दशाओं मे अधिमान्यतः नाइट्रिक आक्साइड ही उत्पन्न होती है।

नाइट्रिक आक्साइड एक रंगविहीन एवं कठिनता से संघननीय गैस (क्वथनांक -151.7^0, गलनांक –163.6^0 से०) है। यह आक्सिजन के साथ सरलतापूर्वक संयोग करके लाल रंग की गैस बनाती है जिसे नाइट्रोजन डाइ आक्साइड, NO_2, कहते हैं।

डाइनाइट्रोजन ट्राइ आक्साइड N_2O_3 : यह नाइट्रिक आक्साइड तथा नाइट्रोजन डाइ आक्साइड से सम ग्रामाणव (मोलर) मिश्रण को ठंडा करने पर एक नीले द्रव के रूप में प्राप्त होता है। यह नाइट्रस अम्ल का ऐनहाइड्राइड है अतः जल में इसका विलयन बनने पर यही अम्ल उत्पन्न होता है :

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$$

नाइट्रोजन डाइ आक्साइड NO_2 : यह लाल गैस है और इसका द्विलक, **डाइ नाइट्रोजन टेट्रा-आक्साइड N_2O_4** एक रंगविहीन गैस है जो सरलतापूर्वक संघननीय है। ये दोनों परस्पर साम्यावस्था में रहती हैं :

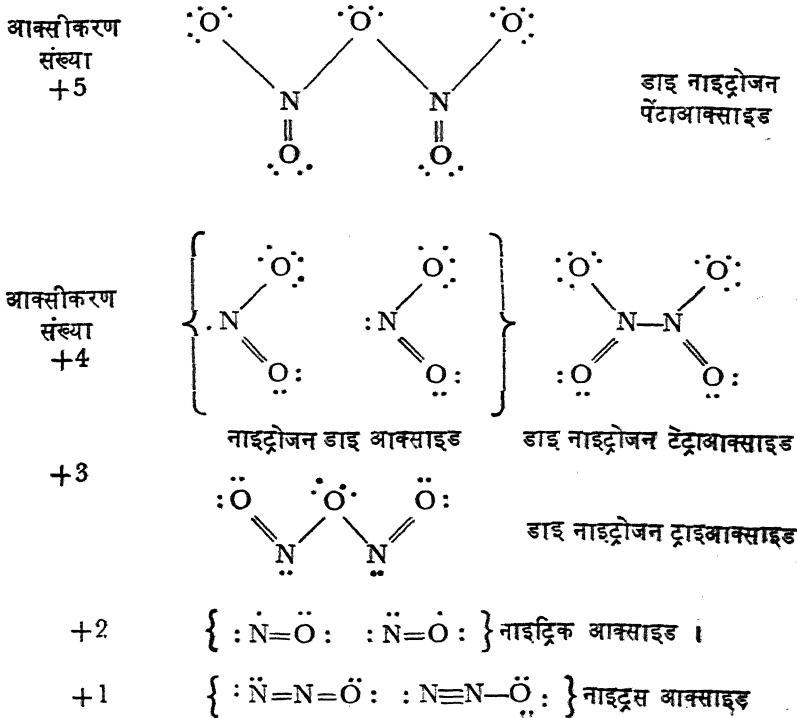
$$\underset{\text{लाल}}{2NO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{रंगविहीन}}{N_2O_4}$$

नाइट्रिक आक्साइड में आक्सिजन मिलाकर अथवा ताम्र द्वारा सान्द्र नाइट्रिक अम्ल को अपचित करके इन दोनों गैसों को मिश्रित रूप में प्राप्त किया जा सकता है :

$$Cu + 4H^+ + 2NO_3^- \rightarrow Cu^{++} + 2H_2O + 2NO_2$$

लेड नाइट्रेट को ऊष्मा द्वारा अपघटित करने पर भी यह सरलता से प्राप्त हो सकती है :

$$2Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

यह गैस जल अथवा क्षार में सरलतापूर्वक विलेय हो जाती है और इससे नाइट्रेट आयन तथा नाइट्राइट आयन का मिश्रण प्राप्त होता है।

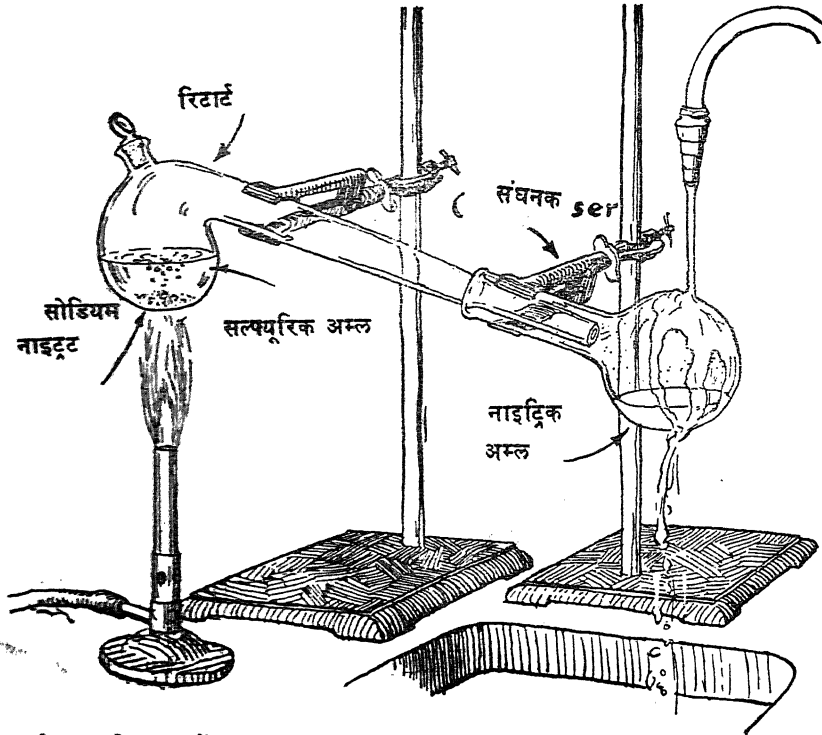
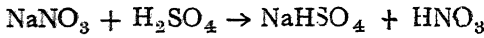
डाइनाइट्रोजन पेंटाआक्साइड N_2O_5 : यह नाइट्रिक अम्ल का ऐनहाइड्राइड है जो सतर्कतापूर्वक नाइट्रिक अम्ल को डाइफास्फोरस पेंटाआक्साइड के द्वारा निर्जलीकृत करने पर अथवा ओजोन द्वारा नाइट्रोजन डाइ आक्साइड आक्सीकृत करने पर श्वेत क्रिस्टलों के रूप में प्राप्त होता है। यह अस्थायी है, और कमरे के ताप पर नाइट्रोजन डाइ आक्साइड तथा आक्सिजन में तत्क्षण अपघटित हो जाता है।

नीचे नाइट्रोजन के आक्साइडों की इलेक्ट्रानीय संरचनायें प्रदर्शित की गई हैं। इनमें से अधिकांश अणु संस्पंदन-संकर हैं और इनकी पूरी-पूरी संरचनायें नहीं प्रदर्शित की गईं। उदाहरणार्थ, डाइनाइट्रोजन पेंटाक्साइड में अनेक एकाकी तथा द्विगुण बन्ध अपना स्थान परिवर्तन कर सकते हैं :

हम यह प्रश्न कर सकते हैं कि सर्वाधिक स्थायी पदार्थों में से NO तथा NO_2 ये ही दो ऐसे विषम अणु क्यों हैं जो नाइट्रोजन के उन आक्सीकरण-स्तरों को प्रदर्शित करते हैं जो अन्य यौगिकों में नहीं पाये जाते और HNO_2 तथा HNO_3 नामक महत्वपूर्ण पदार्थों के ऐनहाइड्राइड N_2O_3 तथा N_2O_5 इतने अस्थायी क्यों हैं कि वे कमरे के ताप पर ही अपघटित हो जाते हैं ? इन प्रश्नों का उत्तर यही हो सकता है कि अणु के दो या तीन परमाणुओं के मध्य विषम इलेक्ट्रान संस्पंदन NO तथा NO_2 को इतना स्थायी कर देता है कि ये अपने ऐनहाइड्राइडों से अधिक स्थायी हो जाते हैं ।

15–4 नाइट्रिक अम्ल तथा नाइट्रेट

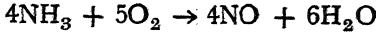
नाइट्रिक अम्ल, HNO_3, एक रंगविहीन द्रव है जिसका गलनांक -42^0 से०, क्वथनांक 86^0 से० तथा घनत्व 1.52 ग्रा०/सेमी०^3 है। यह सान्द्र अम्ल है जो जलीय विलयन में हाइड्रोजन आयन तथा नाइट्रेट आयन (NO_3^-) में पूर्णतः आयनित हो जाता है। यह एक प्रबल आक्सीकारक है । यह त्वचा पर क्रिया करके उसे पीला कर देता है।

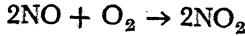
समग्र-काँच-उपकरण (चित्र 15.2) में सोडियम नाइट्रेट को सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करके प्रयोशाला में नाइट्रिक अम्ल तैयार किया जा सकता है :

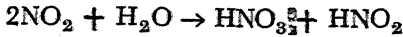
$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HNO_3$$

चित्र 15.2 प्रयोगशाला में नाइट्रिक अम्ल बनाना ।

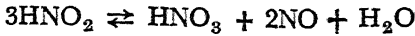
व्यापारिक पैमाने पर भी नाइट्रिक अम्ल प्राकृतिक सोडियम नाइट्रेट (चिली का शोरा) से इसी विधि द्वारा तैयार होता है।

ऐमोनिया से नाइट्रिक अम्ल का उत्पादन : ऐमोनिया के आक्सीकरण द्वारा प्रचुर नाइट्रिक अम्ल तैयार किया जाता है। यह आक्सीकरण कई चरणों में सम्पन्न होता है। प्लैटिनम उत्प्रेरक की सतह पर वायु के साथ मिश्रित ऐमोनिया जलता है और नाइट्रिक आक्साइड बनाता है :

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

शीतल करने पर नाइट्रिक आक्साइड नाइट्रोजन डाइ आक्साइड में आक्सीकृत हो जाता है :

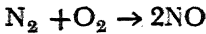
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

इस गैस को क्वार्ट्ज के टुकड़ों से परिपूर्ण स्तम्भ (बुर्ज) में से होकर प्रवाहित करते हैं जिसमें जल रिसता रहता है। इससे नाइट्रिक अम्ल तथा नाइट्रस अम्ल बनते हैं :

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$

जैसे-जैसे अम्लीय विलयन की सान्द्रता बढ़ती है, नाइट्रस अम्ल अपघटित होने लगता है :

$$3HNO_2 \rightleftharpoons HNO_3 + 2NO + H_2O$$

यह नाइट्रिक आक्साइड अधिक आक्सिजन द्वारा पुनः आक्सीकृत हो जाती है और फिर से अभिक्रिया में भाग लेने लगती है :

नाइट्रिक आक्साइड के रूप में नाइट्रोजन का स्थिरीकरण अथवा यौगिकीकरण

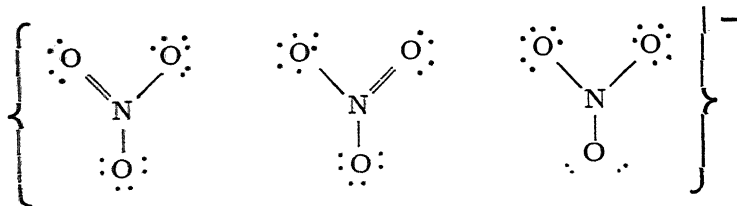
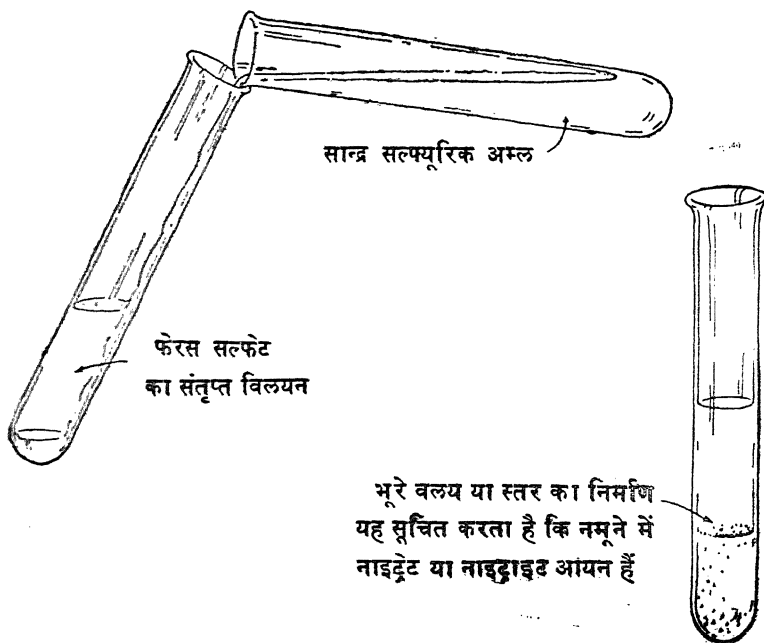
वायुमण्डल की नाइट्रोजन के स्थिरीकरण के लिए पहले जो विधि (चाप विधि) प्रयुक्त होती थी, किन्तु अब जो परित्यक्त हो चुकी है, उसमें विद्युत् चाप के उच्च ताप पर नाइट्रोजन और आक्सिजन का प्रत्यक्ष संयोजन किया जाता था :

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$

यह अभिक्रिया कुछ-कुछ ऊष्माशोषी है। साम्यावस्था पर ताप में वृद्धि के साथ नाइट्रिक आक्साइड की प्राप्ति बढ़ जाती है। यह प्राप्ति 1500° पर 0.4% से बढ़कर 3000° पर 5% हो जाती है। यह अभिक्रिया विद्युत्चाप में वायु को प्रवाहित करके इस भाँति सम्पन्न की गई थी कि तप्त वायु का मिश्रण अत्यन्त शीघ्रतापूर्वक शीतल हो जाय। ऐसा करने से उच्च ताप को प्राप्त साम्यावस्था मिश्रण "जम" गया था। इसके पश्चात् नाइट्रिक आक्साइड को उपर्युक्त विधि द्वारा नाइट्रिक अम्ल में परिवर्तित कर दिया गया था।

नाइट्रेट और उनके गुणधर्म

सोडियम नाइट्रेट $NaNO_3$ के क्रिस्टल रंगविहीन होते हैं जो कैल्साइट, $CaCO_3$ के क्रिस्टलों के बिल्कुल सदृश होते हैं (चित्र 7.6)। यह सादृश्य आकस्मिक नहीं होता। दोनों क्रिस्टलों की संरचना समान होती है। इसमें कैल्सियम Ca^{++} को सोडियम Na^+ प्रतिस्थापित करता है और कार्बोनेट CO_3^{--} को NO_3^- प्रतिस्थापित करता है। सोडियम नाइट्रेट क्रिस्टलों में कैल्साइट के ही समान द्विअपवर्तन का गुणधर्म पाया जाता है। सोडियम नाइट्रेट का उपयोग उर्वरक के रूप में तथा नाइट्रिक अम्ल एवं अन्य नाइट्रेटों के बनाने में होता है।

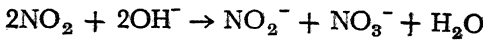
पोटैसियम नाइट्रेट, KNO_3 (शोरा, साल्टपीटर) माँस का अचार बनाने (पिछली टाँग, (हैम), नमकीन गोमांस), औषधि तथा बारूद बनाने के काम आता है। बारूद में पोटैसियम नाइट्रेट, लकड़ी का कोयला तथा गंधक रहते हैं जिसे बन्द पात्र में दहन करने पर विस्फोट हो जाता है।

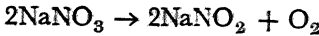
नाइट्रेट आयन की संरचना समतलीय होती है जिसमें प्रत्येक बन्ध एक एकाकी बन्ध तथा एक द्विगुण बन्ध का प्रसंकर होता है। सभी धातुओं के नाइट्रेट जल में विलेय हैं।

नाइट्रेटों के परीक्षण की उपयोगी विधि **भूरा वलय परीक्षण** है। फेरस आयन का विशेष गुण है कि वह नाइट्रिक आक्साइड से संयोग करके एक गहरे भूरे रंग का संकर आयन, $(FeNO)^{++}$ बनाता है। अम्लीय विलयन में फेरस आयन भी नाइट्रेट आयन या नाइट्राइट आयन को नाइट्रिक आक्साइड में अपचित करता है अतः जिस विलयन की परीक्षा करनी होती है उसमें सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाकर इस मिश्रण को एक परख नली

चित्र 15.3 नाइट्रेट आयन अथवा नाइट्राइट आयन का भूरा वलय परीक्षण।

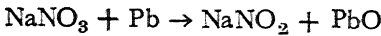
में जिसमें फेरस सल्फेट का संतृप्त विलयन रहता है बगल से डालते हैं जिससे नीचे एक स्तर बन जाता है। यदि अल्प मात्रा में भी नाइट्रेट आयन या नाइट्राइट आयन वर्तमान होता है तो दोनों विलयनों के अंतर्पृष्ठ पर एक भूरा वलय बन जाता है (चित्र 15.3)।

15-5 नाइट्रस अम्ल तथा नाइट्राइट

यदि नाइट्रोजन डाइ आक्साइड को जल में विलयित किया जाय तो नाइट्रिक अम्ल के साथ थोड़ी मात्रा में **नाइट्रस अम्ल** HNO_2 भी बनता है। क्षार में नाइट्रोजन डाइ आक्साइड के विलयन बनाने से भी नाइट्रेट के साथ नाइट्राइट आयन प्राप्त हो सकते हैं :

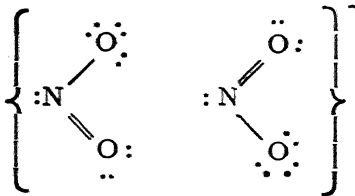
$$2NO_2 + 2OH^- \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + H_2O$$

सोडियम नाइट्राइट, $NaNO_2$ **तथा पोटैसियम नाइट्राइट** KNO_2 को या तो तत्सम्बन्धी नाइट्रेटों को गरम करके उनके अपघटन द्वारा

$$2NaNO_3 \rightarrow 2NaNO_2 + O_2$$

अथवा उन्हें सीस के साथ अपचित करके प्राप्त किया जा सकता है।

$$NaNO_3 + Pb \rightarrow NaNO_2 + PbO$$

ये नाइट्राइट कुछ कुछ पीले क्रिस्टलीय पदार्थ हैं और इनके विलयन पीले होते हैं। ये रंजकों के निर्माण में तथा रासायनिक प्रयोगशाला में प्रयुक्त होते हैं।

नाइट्राइट आयन एक अपचायक है जो ब्रोमीन, परमैंगनेट आयन, क्रोमेट आयन तथा इसी प्रकार के आक्सीकारकों द्वारा नाइट्रेट आयन में आक्सीकृत हो जाता है। यह स्वयं भी एक आक्सीकारक है और आयोडाइड आयन को आयोडीन में आक्सीकृत करने की क्षमता रखता है। यह गुणधर्म आयोडीन की स्टार्च परीक्षा (नीला रंग) के साथ नाइट्राइट और नाइट्रेट आयनों में विभेद बताने के लिये प्रयुक्त किया जा सकता है क्योंकि नाइट्रेट आयोडाइड आयन को सरलता से आक्सीकृत नहीं कर पाता।

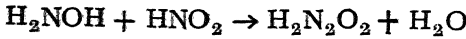
नाइट्राइट आयन की इलेक्ट्रानीय संरचना निम्नवत् है :

$$\left\{ :\ddot{N}{<}^{\ddot{O}:}_{O:} \quad :N{<}^{O:}_{\ddot{O}:} \right\}^-$$

15–6 नाइट्रोजन के अन्य यौगिक

हाइपोनाइट्रस अम्ल तथा हाइपोनाइट्राइट

नाइट्रस अम्ल तथा हाइड्रोक्सिल ऐमीन की अभिक्रिया से थोड़ी मात्रा में हाइपो-

नाइट्रस अम्ल, $H_2N_2O_2$ बनता है :

$$H_2NOH + HNO_2 \rightarrow H_2N_2O_2 + H_2O$$

यह अत्यन्त क्षीण अम्ल है जिसकी संरचना

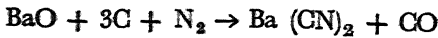
$$\begin{array}{ccc} H-\ddot{O}: & & :\ddot{O}-H \\ \diagdown & & \diagup \\ & \ddot{N}=\ddot{N} & \end{array}$$

है। यह अम्ल अपघटित होकर नाइट्रस आक्साइड N_2O बनाता है किन्तु नाइट्रस आक्साइड तथा जल की अभिक्रिया से इसकी यथेष्ट सान्द्रता भी नहीं बन पाती। इसके लवणों का कोई महत्वपूर्ण उपयोग नहीं होता।

हाइड्रोजन सायनाइड तथा उसके लवण

हाइड्रोजन सायनाइड, HCN (संरचनात्मक सूत्र $H-C\equiv N:$) एक गैस है जो जल में विलयित होकर एक अत्यन्त क्षीण अम्ल की भाँति आचरण करती है। इसे किसी सायनाइड जैसे कि **पोटैसियम सायनाइड**, KCN, पर सल्फ्यूरिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा तैयार किया जाता है और यह एक 'धूमद' के रूप में तथा मूषक-विष की भाँति प्रयुक्त होती है। इसमें से कड़ुई बादाम तथा विचूर्णित फलों की बीजी की सी गंध आती है। वास्तव में इसी के कारण इनमें भी यह गंध आती है। हाइड्रोजन सायनाइड तथा इसके लवण अत्यन्त विषैले होते हैं।

धात्विक आक्साइडों पर कार्बन तथा नाइट्रोजन की क्रिया द्वारा सायनाइड तैयार किये जाते हैं। उदाहरणार्थ बैरियम सायनाइड को बेरियम आक्साइड तथा कार्बन के मिश्रण को रक्त उष्णता तक नाइट्रोजन की धारा में गरम करके तैयार किया जाता है :—

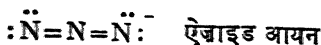
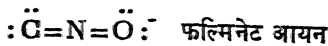
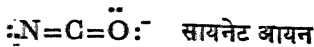
$$BaO + 3C + N_2 \rightarrow Ba\,(CN)_2 + CO$$

अपने गुणधर्मों में सायनाइड आयन $:C\equiv N:^-$ हैलोजेनाइड आयन के बिलकुल समान होता है। आक्सीकरण द्वारा यह सायनोजेन, C_2N_2 ($:N\equiv C-C\equiv N:$) में परिणत किया जा सकता है जो F_2, Cl_2, Br_2 इत्यादि हैलोजेन अणुओं के अनुरूप है।

सायनेट आयन, फल्मिनेट आयन, ऐज़ाइड आयन तथा थायोसायनेट आयन

ये तीनों ऋणआयन उपयुक्त विधियों द्वारा निर्मित किये जा सकते हैं। इनकी संरचना कार्बन डाइ आक्साइड अणु $:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$ तथा नाइट्रस आक्साइड अणु $:\ddot{N}=N=\ddot{O}:$ के समान होती है। (ये संरचनायें अन्य संरचनाओं के साथ प्रसंकरित होती हैं, जैसे कि $:O\equiv C-\ddot{O}:$ तथा इसकी अनुरूपी संरचनायें)। ये ऋणआयन इस प्रकार हैं :

$:N=C=\ddot{O}:^-$ सायनेट आयन

$:\ddot{C}=N=\ddot{O}:^-$ फल्मिनेट आयन

$:\ddot{N}=N=\ddot{N}:^-$ ऐज़ाइड आयन

इनसे सम्बन्धित आयन थायोसायनेट आयन, $:\ddot{N}=C=\ddot{S}:^-$ है जो फेरिक आयन के साथ एक गहरा लाल संकर बनाता है जो लोह की परीक्षा के लिए प्रयुक्त होता है। ऐजाइड आयन भी फेरिक आयन के साथ एक गहरा लाल संकर बनाता है।

भारी धातुओं के फलिमनेट तथा ऐज़ाइड अत्यन्त संवेदनशील विस्फोटक होते हैं। मरक्यूरिक फल्मिनेट, $Hg(CNO)_2$ तथा लेड ऐज़ाइड $Pb(N_3)_2$ अधिस्फोटक के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

15–7 प्रकृति में नाइट्रोजन चक्र

वनस्पति एवं पशु जीवन के लिए नाइट्रोजन अत्यन्त आवश्यक है। प्रोटीन जो वनस्पति एवं पशु ऊतकों के महत्वपूर्ण रचक हैं, उनमें लगभग 16% नाइट्रोजन होता है (अध्याय 31)।

मनुष्य की नाइट्रोजन सम्बन्धी समस्त आवश्यकताओं की पूर्ति वनस्पति तथा पशु खाद्य में विद्यमान नाइट्रोजन यौगिकों से होती हैं। पशुओं के ऊतकों में वर्तमान संयुक्त नाइट्रोजन प्रारम्भ में वनस्पति-खाद्य से ही आई। जब वनस्पति एवं पशु ऊतकों का क्षय होता है तो अधिकांश नाइट्रोजन मुक्त नाइट्रोजन के रूप में वायुमण्डल में चली जाती है। यूरिया $(NH_2)_2CO$ तथा ऐमोनिया जैसे कतिपय पाशव नाइट्रोजन युक्त उत्सर्जित पदार्थ मिट्टी में मिलते रहते हैं और पौधों के उपयोग में आते हैं। नाइट्रोजन की सतत क्षति मुक्त नाइट्रोजन के रूप में वायुमण्डल की दिशा में होती रहती है।

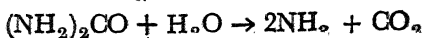
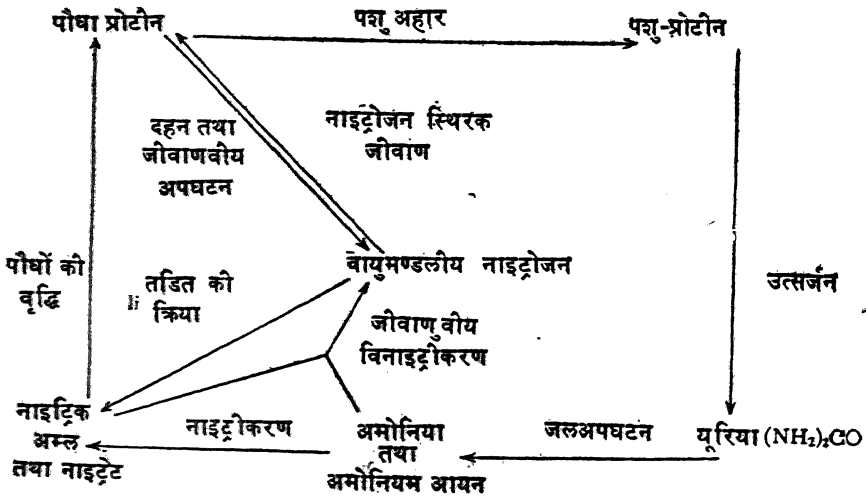
नाइट्रोजन चक्र में कई विभिन्न प्रक्रमों के द्वारा स्थायी दशा प्राप्त होती है जो वायु की मुक्त नाइट्रोजन को पौधों तथा पशुओं के द्वारा उपयोगी यौगिकों में परिणत करते रहते हैं। पहले तो, कुछ **नाइट्रोजन स्थिर करने वाले जीवाणु** होते हैं जो सेम (सोयाबीन भी सम्मिलित है), मटर, क्लॉवर तथा ऐल्फाल्फा जैसे पौधों से सम्बद्ध होते हैं। ये जीवाणु इन पौधों की मूलकोशिकाओं में रहते हैं और वायुमण्डल की मुक्त नाइट्रोजन को नाइट्रेट आयन में परिवर्तित करने की क्षमता रखते हैं। ये नाइट्रेट आयन पौधे द्वारा स्वात्मीकृत होने के पश्चात् प्रोटीन में परिवर्तित हो जाते हैं। मिट्टी में कुछ जीवाणु कार्बनिक पदार्थ को नाइट्रेट आयन में परिवर्तित करने (यह प्रक्रम नाइट्रीकरण कहलाता है) तथा नाइट्रोजन को मुक्त करने में भाग लेते हैं जिससे मुक्त नाइट्रोजन वायुमण्डल में मिल जाती है।

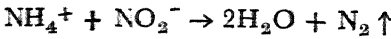
वायुमण्डलीय नाइट्रोजन की सार्थक मात्रा ऐसे यौगिकों के रूप में भी स्थिर होती है जो पौधों के काम आ सकें। यह यौगिकीकरण अथवा स्थिरीकरण तड़ित्-क्रिया द्वारा होता है जिसमें वायु की नाइट्रोजन एवं आक्सिजन के परस्पर संयोग से नाइट्रोजन आक्साइड बनता है जो वर्षा जल द्वारा मिट्टी तक पहुँचता है जहाँ यह नाइट्रेट में परिवर्तित होकर पौधों द्वारा प्रयुक्त होता है।

इधर के वर्षों में जिन प्राकृतिक उर्वरकों से पौधों की वृद्धि के लिए संयुक्त नाइट्रोजन प्राप्त होती थी, उनके साथ साथ अब नाइट्रोजन स्थिरीकरण से प्राप्त कृत्रिम उर्वरक भी प्रयुक्त होने लगे हैं। वे विधियाँ जिनके द्वारा कृत्रिम रूप से वायुमण्डल की नाइट्रोजन को यौगिकों में परिणत किया जाता है, इस अध्याय में पहले वर्णित हो चुकी हैं।

प्रकृति में नाइट्रोजन चक्र को रेखाचित्र द्वारा सार रूप में अगले पृष्ठ में अंकित किया गया है।

इस चक्र में सूचित अनेक प्रक्रम पिछले परिच्छेदों में वर्णित हो चुके हैं। पशुओं के उत्सर्जित पदार्थ, यूरिया, का जल अपघटन निम्न अभिक्रिया के अनुसार होता है :—

$$(NH_2)_2CO + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$$

पौधे ऐमोनिया को सरलतापूर्वक उपयोग में नहीं ला पाते फलतः यह नाइट्रीकारक जीवाणुओं द्वारा नाइट्राइट आयन तथा नाइट्रेट आयन में परिणत कर दिया जाता है। कभी कभी जीवाणवीय विनाइट्रीकरण द्वारा उपयोग में आने योग्य मिट्टी की नाइट्रोजन (NO_3^-) की क्षति होती है। इस विनाइट्रीकरण से नाइट्रेट आयन नाइट्राइट आयन में परिणत हो जाता है और यह ऐमोनियम आयन के साथ अभिक्रिया करता है :

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow 2H_2O + N_2 \uparrow$$

नाइट्रोजन-क्षति बचाने के लिए किसानों को चाहिए कि वे नाइट्रेटधारी एवं ऐमोनियम लवणधारी उर्वरकों को परस्पर मिश्रित न करें और कम्पोस्ट के ढेर में (जिसमें ऐमोनिया रहती है) नाइट्रेट उर्वरक ही मिलावें।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

नाइट्रोजन की आक्सीकरण दशायें, -3 से $+5$ तक।

मुक्त नाइट्रोजन, इसका अत्यधिक स्थायित्व।

ऐमोनिया, ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड, ऐमोनिया जल (जलीय ऐमोनिया), ऐमोनियम आयन, ऐमोनियम लवण, ऐमोनिया बनाने की हैबर विधि तथा सायनामाइड विधि।

विलायक के रूप में द्रव ऐमोनिया, सोडियम ऐमाइड, ऐमोनियम पारद मिश्रण, हाइड्रैजीन, हाइड्रोक्सिल ऐमीन।

नाइट्रस आक्साइड, नाइट्रिक आक्साइड, डाइनाइट्रोजन ट्राइ आक्साइड, नाइट्रोजन डाइ आक्साइड, डाइ नाइट्रोजन टेट्राआॅक्साइड, डाइनाइट्रोजन पेंटाआॅक्साइड, उनके गुण-धर्म, बनाने की विधि तथा इलेक्ट्रानीय संरचना।

नाइट्रिक अम्ल तथा नाइट्रेट, ऐमोनिया से नाइट्रिक अम्ल का उत्पादन।

नाइट्रस अम्ल, सोडियम नाइट्राइट, पोटैसियम नाइट्राइट, हाइपोनाइट्रस अम्ल तथा हाइपोनाइट्राइट; हाइड्रोजन सायनाइड, पोटैसियम सायनाइड, सायनोजेन, सायनेट आयन, फल्मिनेट आयन, ऐज़ाइड आयन तथा थायोसायनेट आयन।

अधिस्फोटक के रूप में मरक्यूरिक फल्मिनेट तथा लेड ऐज़ाइड।
प्रकृति में नाइट्रोजन चक्र।

अभ्यास

15.1 (क) ऐमोनिया, (ख) नाइट्रोजन, (ग) नाइट्रिक अम्ल तथा (घ) कैल्सियम सायनामाइड बनाने की व्यापारिक विधियाँ क्या हैं?

15.2 ऐमोनिया, नाइट्रस आक्साइड, नाइट्रिक आक्साइड, डाइनाइट्रोजन ट्राइआक्साइड, नाइट्रोजन डाइआक्साइड, नाइट्रिक अम्ल, सोडियम नाइट्राइट, हाइड्रैज़ीन तथा ऐमोनियम पारद मिश्रण के प्रयोगशाला में बनाने की विधियों का वर्णन कीजिए।

15.3 नाइट्रेट आयन की इलेक्ट्रानीय संरचना लिखिए। इसकी तुलना कार्बोनेट आयन से कीजिए।

15.4 पोटैसियम नाइट्रेट, कार्बन तथा गंधक से पोटैसियम सल्फेट, कार्बन डाइ आक्साइड तथा नाइट्रोजन बनने का संतुलित रासायनिक समीकरण लिखिए।

15.5 नाइट्रस अम्ल अथा ब्रोमीन के मध्य क्या रासायनिक अभिक्रिया होती है? और नाइट्रस अम्ल तथा आयोडाइड आयन के मध्य?

15.6 नाइट्रोजन डाइ आक्साइड एवं सोडियम हाइड्रोक्साइड के मध्य क्या रासायनिक अभिक्रिया होती है?

15 7 हाइड्रैज़ीन की इलेक्ट्रानीय संरचना क्या है? इस अणु की तुलना हाइड्रोजन परआॅक्साइड तथा हाइड्रोक्सिल ऐमीन से कीजिए।

15.8 निम्न समीकरण को सन्तुलित कीजिए :

$$N_2H_5^+ + Cr_2O_7^{--} \rightarrow Cr^{+++} + N_2$$

15.9 ऐज़ाइड आयन की इलेक्ट्रानीय संरचना क्या है?

15.10 आप नाइट्रोजन की संरचना से सायनाइड आयन की इलेक्ट्रानीय संरचना की तुलना किस प्रकार करेंगे?

15.11 नाइट्रस आक्साइड की इलेक्ट्रानीय संरचना लिखिए।

15.12 डाइनाइट्रोजन टेट्राक्साइड की सम्भावित इलेक्ट्रानीय संरचनाएं क्या होंगी?

15.13 ऐमोनियम लवणों के गुणधर्म संगत पोटैसियम तथा रुबीडियम लवणों के समान क्यों हैं?

15.14 ऐमोनिया तथा सोडियम हाइपोक्लोराइट से हाइड्रैज़ीन बनाने का समीकरण लिखिये।

15.15 25 टन चिली के शोरे से कितना नाइट्रिक अम्ल उत्पन्न हो सकता है, यदि यह मान लिया जाय कि सोडियम नाइट्रेट विशुद्ध दशा में है ?

15.16 किन दशाओं में सोडियम ऐमाइड की भाँति के ऐमाइड बनते हैं ? जलीय प्रणाली में ऐमाइड आयन तथा ऐमोनियम आयन किन आयनों के अनुरूप होंगे ?

15.17 नाइट्रोजन डाइ आक्साइड तथा ओज़ोन से डाइनाइट्रोजन पेंटाऑक्साइड के संश्लेषण का समीकरण लिखिए। इस प्रकार से डाइनाइट्रोजन पेंटाऑक्साइड तैयार करते समय सावधानी क्यों बरतनी चाहिए ?

15.18 जब ऐल्यूमिनियम को नाइट्रोजन के वायुमण्डल में गरम किया जाता है तो ऐल्यूमिनियम नाइट्राइड, AlN बनता है। यह जल से अभिक्रिया करके ऐमोनिया तथा ऐल्यूमिनियम हाइड्रोक्साइड प्रदान करता है। इन अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए।

१६

फास्फोरस, आर्सैनिक, एँटीमनी तथा बिस्मथ

सारणी 16.1 में आवर्त सारणी के पंचम समूह के तत्वों–फास्फोरस, आर्सेनिक, ऐंट-मिनी तथा बिस्मथ एवं नाइट्रोजन (अध्याय 15), की इलेक्ट्रानीय संरचनायें दी गई हैं। इनमें से प्रत्येक तत्व में अगली उत्तम गैस से तीन इलेक्ट्रान कम होते हैं। सामान्यतः इन तत्वों के यौगिकों की इलेक्टानीय संरचनायें इतने सहसंयोजक बन्धों का निर्माण प्रदर्शित करती हैं जिससे कि पंचम समूह के परमाणु के वाह्यतम कोश में इलेक्ट्रानों का अष्टक पूरा हो जाता है।

पंचम समूह के भारी तत्वों के रासायनिक गुणधर्म नाइट्रोजन से काफी भिन्न होते हैं, और यह भिन्नता फास्फोरस में सबसे कम तथा बिस्मथ में सर्वाधिक होती है। इन विभिन्न-ताओं का प्रमुख कारण पाँचो तत्वों की विद्युत्ऋणात्मकता में अन्तर का होना है–नाइट्रोजन सबसे अधिक विद्युत्ऋणात्मक (विद्युत्ऋणात्मकता 3.0) है और अन्यों की विद्युत् ऋणा-त्मकतायें हाइड्रोजन के बराबर या उससे कम हैं (P 2.1, As 2.0, Sb 1.8, Bi 1.7)।

सारणी 16–1

पंचम समूह के तत्वों की इलेक्ट्रानीय संरचना

Z	तत्व	K	L		M			N				O			P	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p
7	N	2	2	3												
15	P	2	2	6	2	3										
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3							
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3			
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3

16-1 पंचम समूह के तत्वों के गुणधर्म

आवर्त सारणी के पंचम समूह के सदस्यों में परमाणु संख्या में वृद्धि के साथ साथ गुणधर्मों में आशानुकुल प्रवृत्ति देखी जाती है (सारणी 16.2)—नाइट्रोजन गैस रूप में है जो अत्यन्त निम्न ताप पर ही द्रव में संघनित की जा सकती है, फास्फोरस (श्वेत फास्फोरस अपर रूप में) निम्न गलनांक वाला अधातु है और आर्सेनिक, ऐंटीमनी तथा बिस्मथ उपधातुयें हैं जिनमें धात्विक गुण बढ़ते जाते हैं।

सारणी 16-2

पंचम समूह के तत्वों के गुणधर्म

	परमाणु संख्या	परमाणु भार	गलनांक	क्वथनांक	ठोस का घनत्व	रंग
नाइट्रोजन	7	14.008	−209.8°C	−195.8°C	1.026 ग्रा./सिमी.^{3}	श्वेत
फास्फोरस	15	30.975	44.1°	280°	1.81	श्वेत
आर्सेनिक	33	74.91	814°*	715°†	5.73	भूरा
ऐंटीमनी	51	121.76	630°	1380°	6.68	रजतश्वेत
बिस्मथ	83	209.00	271°	1470°	9.80	रक्तिम श्वेत

इन तत्वों की समानता इनके हाइड्राइडों के सूत्रों, NH_3 (ऐमोनिया), PH_3 (फास्फीन), AsH_3 (आर्सीन), तथा BiH_3 तथा इनके उच्चतम आक्साइडों, N_2O_5 P_2O_5, As_2O_5, Sb_2O_5 तथा Bi_2O_5 द्वारा सूचित होती है। किन्तु फिर भी यह समानता सभी तरह से पूर्ण नहीं होती। नाइट्रोजन, फास्फोरस, आर्सेनिक तथा ऐंटीमनी के द्वारा निर्मित प्रमुख अम्लों के सूत्र निम्न हैं :—

HNO_3 नाइट्रिक अम्ल

H_3PO_4 फास्फोरिक अम्ल

H_3AsO_4 आर्सेनिक अम्ल

H_7SbO_6 ऐंटीमोनिक अम्ल

इन तत्वों के गुणधर्मों में जो सबसे उल्लेखनीय विचलन देखा जाता है वह है नाइट्रोजन की तुलना में इससे भारी तत्वों का न्यूनतर स्थायित्व एवं उच्चतर सक्रियता। एक ओर जहाँ नाइट्रोजन केवल अत्यन्त उच्च ताप पर ही (जैसे कि विद्युत् चाप में ही) आक्सिजन के साथ संयोग कर सकता है और वह भी इतनी कम मात्रा में कि 1% से भी कम नाइट्रिक आक्साइड बनता है, वहीं श्वेत फास्फोरस वायु में तुरन्त जल उठता है जबकि पंचम समूह के अन्य भारी तत्व वायु में गरम किये जाने पर जलते हैं।

*36 वायु० पर †यह ऊर्ध्वपातन करता है

16–2 फास्फोरस की आक्सीकरण दशायें

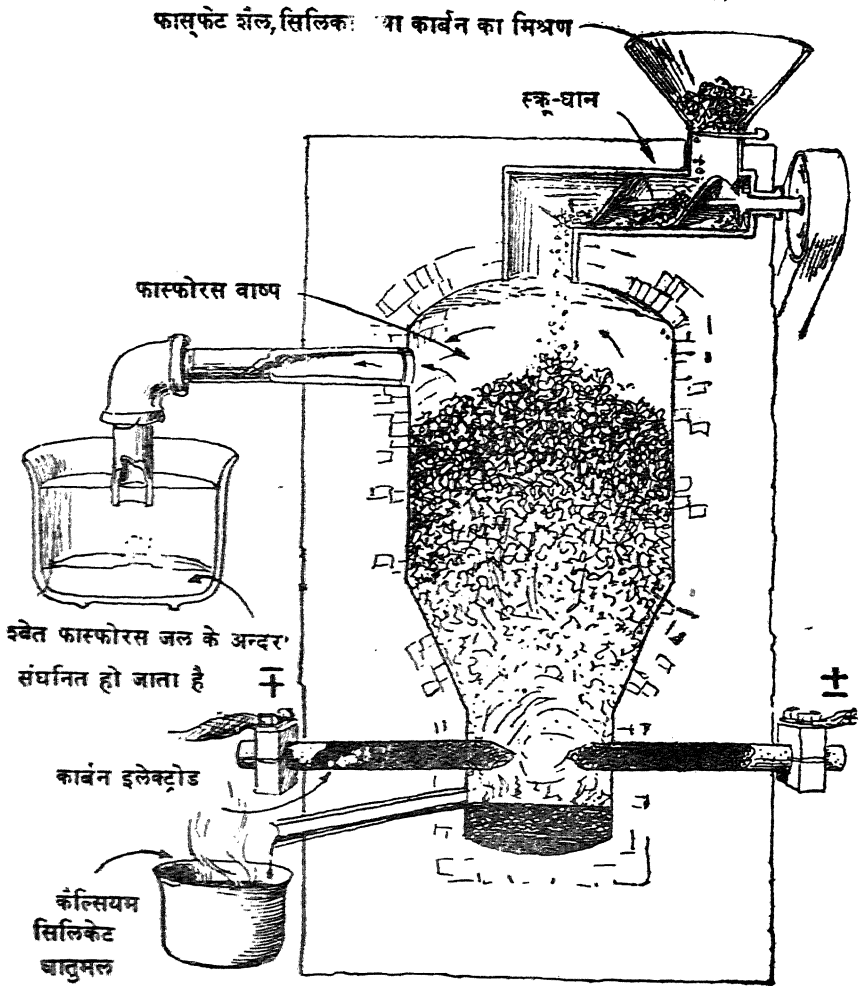
नाइट्रोजन तथा पंचम समूह के अन्य तत्वों की भाँति फास्फोरस की आक्सीकरण दशायें –3 से +5 के बीच बदलती रहती हैं। फास्फोरस के प्रमुख यौगिकों को निम्न तालिका द्वारा प्रदर्शित किया जा रहा है :—

नाइट्रोजन से कम विद्युत्ऋणात्मक होने पर भी फास्फोरस अधात्विक तत्व है। इसके आक्साइड अम्ल उत्पादक होते हैं, उभयधर्मी नहीं। फास्फोरस की पंचघनात्मक आक्सीकरण दशा नाइट्रोजन की अपेक्षा अधिक स्थायी है। फास्फोरिक अम्ल तथा फास्फेट प्रभावशाली आक्सीकारक नहीं हैं जबकि नाइट्रिक अम्ल एक प्रबल आक्सीकारक है।

16–3 तात्विक फास्फोरस

प्रकृति में फास्फोरस प्रधानतया एपेटाइट, $Ca_5(PO_4)_3F$, हाइड्रोक्सि एपेटाइट, $Ca_5(PO_4)_3OH$ खनिजों तथा ट्राइकैल्सियम फास्फट (फास्फेट शैल, जिसका संघटन $Ca_3(PO_4)_2$ से हाइड्रोक्सि एपेटाइट तक बदलता रहता है) के रूप में पाया जाता है। हाइड्रोक्सि एपेटाइट पशुओं की अस्थियों एवं दाँतों का प्रमुख खनिज रचक है जबकि फास्फोरस के संकर कार्बनिक यौगिक तंत्रिका तथा मस्तिष्क ऊतकों एवं अनेक प्रोटीनों के आवश्यक रचक होते हैं जो जीवित प्राणियों की अपचयन अभिक्रियाओं में विशेष रूप से भाग लेते हैं।

फास्फोरस की खोज सन् 1669 में जर्मन कीमियागर डा० हेनिग ब्रैंड द्वारा पारस पत्थर की शोध करते समय की गई। ब्रैंड ने मूत्र के वाष्पन के पश्चात् बचे अवशेष को गरम किया और आसवित फास्फोरस को एक ग्राहक में एकत्र किया। यह फास्फोरस नाम अंधकार में चमकने के गुण के कारण पड़ा (यह ग्रीक शब्द 'फास्फोरस' से जिसका अर्थ "प्रकाश देता है" निकला है)।

अब तो सिलिका तथा कार्बन के साथ कैल्सियम फास्फेट को एक विद्युत् भट्टी में गरम करके फास्फोरस तैयार किया जाता है (चित्र 16.1)। सिलिका कैल्सियम सिलिकेट में परिवर्तित हो जाता है और डाइफास्फोरस पेंटाआॅक्साइड, P_4O_{10} विस्थापित होता है जो

चित्र 16.1 तात्विक फास्फोरस के निर्माण में प्रयुक्त विद्युत् भट्टी।

कार्बन से अपचित हो जाता है। वाष्प रूप में फास्फोरस भट्टी से बाहर आता है और जल में संघनित होकर श्वेत फास्फोरस निर्मित करता है।

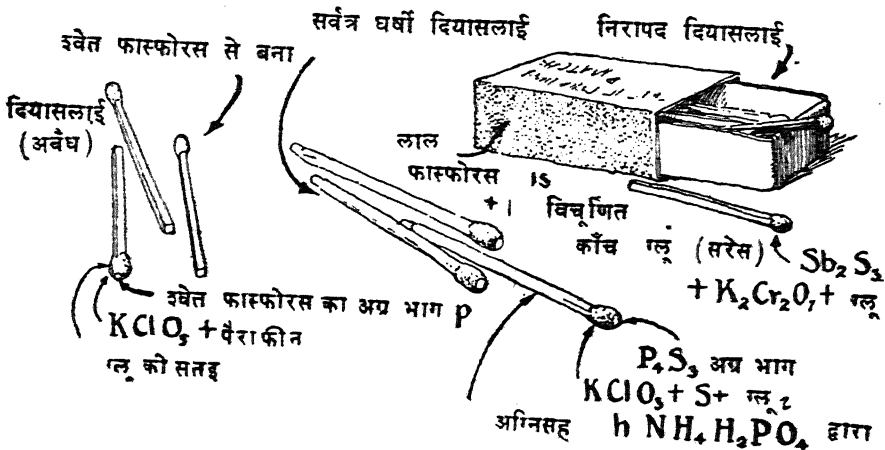
फास्फोरस वाष्प चतुः परमाणुक है। P_4 अणु की संरचना में प्रत्येक अणु में एक असहचरित इलेक्ट्रान युग्म रहता है और अपने तीन पड़ोसियों में से प्रत्येक के साथ एकाकी बन्ध बनाता है (चित्र 11.7)।

1600° से० पर वाष्प का आंशिक वियोजन हो जाता है जिससे कुछ प्रतिशत द्विपरमाणुक अणु, P_2, बनते हैं जिनकी संरचना :P≡P: होती है और वे नाइट्रोजन अणु के अनुरूप होते हैं।

फास्फोरस बाष्प 280.5° से० पर द्रव श्वेत फास्फोरस के रूप में संघनित हो जाती है, जो 44.1° से० पर ठोस श्वेत फास्फोरस में जम जाता है। यह एक नम्र, मोम जैसा रंगविहीन पदार्थ है जो कार्बन डाइ सल्फाइड, बेंजीन तथा अन्य अध्रुवीय विलायकों में विलेय है। श्वेत फास्फोरस के द्रव तथा ठोस दोनों ही रूपों में बाष्प के समान P_4 अणु विद्यमान रहते हैं।

श्वेत फास्फोरस मितस्थायी है और धीरे धीरे प्रकाश की उपस्थिति में अथवा गरम करने पर लाल फास्फोरस में, जो स्थायी रूप है, परिवर्तित हो जाता है। सामान्यतः आंशिक रूप में लाल फास्फोरस में परिवर्तित होने के कारण श्वेत फास्फोरस का रंग पीला रहता है। 250° से०पर भी इस अभिक्रिया के सम्पन्न होने में कई घंटे लगते हैं किन्तु आयोडीन की अल्प मात्रा डालने से यह त्वरित हो जाती है क्योंकि आयोडीन उत्प्रेरक का काम करता है। लाल फास्फोरस श्वेत फास्फोरस से कहीं अधिक स्थायी है अतः 240° से० से निम्न तापों पर वायु की उपस्थिति में इसमें आग नहीं लगती किन्तु श्वेत फास्फोरस 40° पर ही ज्वलित हो उठता है और कमरे के ताप पर श्वेत प्रकाश बिखेरता हुआ (स्फुरदीप्ति) धीरे धीरे आक्सीकृत होता है। लाल फास्फोरस विषैला नहीं होता किन्तु श्वेत फास्फोरस अत्यन्त विषैला होता है, इसकी घातक मात्रा लगभग 0.15 ग्रा० है। यह हड्डियों में, विशेषकर जबड़ों की हड्डियों मे परिगलन उत्पन्न कर देता है। श्वेत फास्फोरस से जन्य छाले अत्यंत पीड़ा पहुँचाते हैं और धीरे-धीरे भरते हैं। लाल फास्फोरस को बाष्पित करके ही उसे श्वेत फास्फोरस में परिणत किया जा सकता है। यह किसी भी विलायक में प्रचुर मात्रा में विलेय नहीं है। 500--600° से० तक गरम करने पर लाल फास्फोरस धीरे धीरे गलता है (दाब लगाने पर) अथवा बाष्पित होकर बाष्प बनाता है।

इस तत्व के अन्य कई अपररूप ज्ञात हैं। इनमें से एक **श्याम फास्फोरस** है जो उच्च दाब पर श्वेत फास्फोरस से उत्पन्न होता है। यह लाल फास्फोरस से भी कम क्रियाशील है।

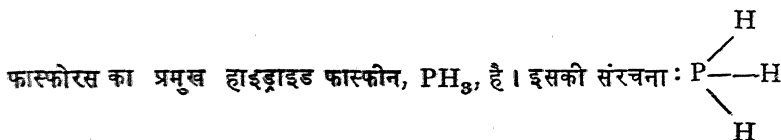
लाल तथा श्याम फास्फोरस के गुणधर्मों की व्याख्या उनकी संरचना पर निर्भर करती है। ये पदार्थ उच्च बहुलक हैं जिनमें भीमाणु होते हैं जो पूरे क्रिस्टल भर में विस्तृत होते हैं। अतः ऐसे क्रिस्टल को गलाने अथवा किसी विलायक में विलयित करने पर रासायनिक

चित्र 16.2 श्वेत फास्फोरस से बनी पुरानी दियासलाई (जो अब प्रयुक्त नहीं होती),, साधारण दियासलाई तथा निरापद दियासलाई।

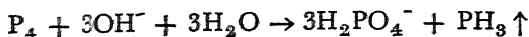
क्रिया अवश्य होनी चाहिए। यह रासायनिक अभिक्रिया कतिपय P–P बन्धों के विदार एवं नवीन बन्धों के निर्माण से सम्बन्धित है। ऐसे प्रक्रम अत्यन्त मन्द होते हैं।

फास्फोरस के उपयोग

फास्फेट शैल से प्राप्त फास्फोरस की वृहत् मात्रा को भस्म करके उसे फास्फोरिक अम्ल में परिवर्तित किया जाता है। फास्फोरस का उपयोग दियासलाइयों के बनाने में भी होता है। अब श्वेत फास्फोरस को इस कार्य के लिये नहीं प्रयुक्त किया जाता क्योंकि काम करने वालों के स्वास्थ्य पर बुरा प्रभाव पड़ता है। अब दियासलाई की काड़ियों के सिरों को पहले पैराफीन में डुबो लिया जाता है और फिर उन्हें फास्फोरस सल्फाइड (P_4S_3), लेड डाइ आक्साइड (या अन्य आक्सीकारक) तथा ग्लू (गोंद, सरेस) के आर्द्र मिश्रण में डुबोकर दियासलाइयाँ बनाई जाती हैं। **निरापद-दियासलाइयों के** सिरों में ऐंटीमनी ट्राइ सल्फाइड तथा पोटैसियम क्लोरेट या डाइ क्रोमेट लगा रहता है और डिब्बी के ऊपर लाल फास्फोरस, विचूर्णित काँच तथा ग्लू (गोंद) का लेप चढ़ा रहता है (चित्र 16.2)।

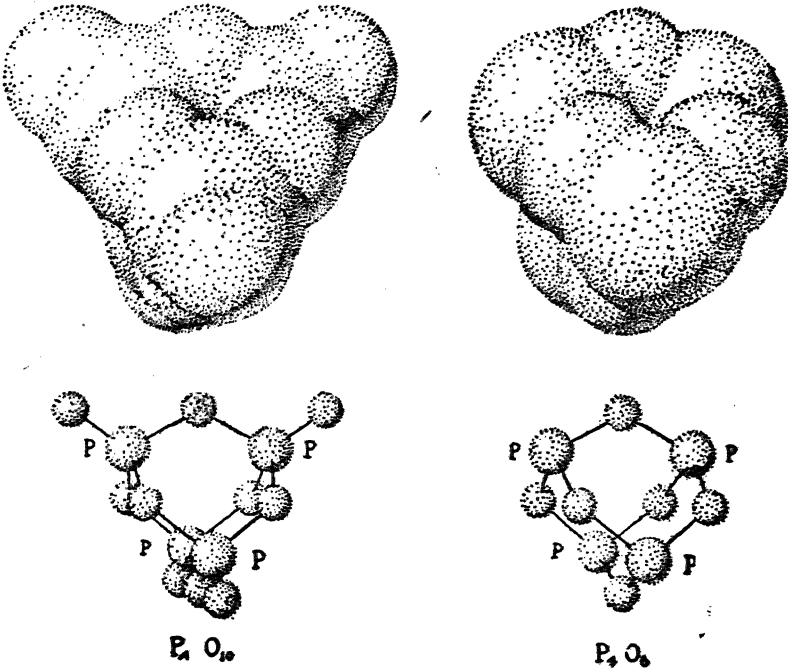
16-4 फास्फीन

फास्फोरस का प्रमुख हाइड्राइड फास्फीन, PH_3, है। इसकी संरचना : P(–H)(–H)(–H)

है जो ऐमोनिया के अनुरूप है। फास्फीन इन दोनों तत्वों के प्रत्यक्ष संयोग द्वारा नहीं बनाया जाता। जब क्षार के विलयन में श्वेत फास्फोरस को गरम किया जाताहै तो यह हाइपोफास्फाइट आयन, $H_2PO_2^-$ के साथ साथ बनता है

$$P_4 + 3OH^- + 3H_2O \rightarrow 3H_2PO_4^- + PH_3\uparrow$$

इस प्रकार से निर्मित गैस जिसमें कुछ अशुद्धियाँ होती हैं, वायु के सम्पर्क में आते ही तुरन्त जल उठती है और जल करके आक्साइड का श्वेत धूम बनाती हैं। विस्फोट से बचने के लिए पलिघ की वायु को हाइड्रोजन या प्रदीपक गैस के द्वारा विस्थापित करके ही पलिघ में रखे मिश्रण को गरम करना चाहिए। फास्फीन परम विषैली होती है।

ऐमोनिया की अपेक्षा फास्फीन की हाइड्रोजन आयन के प्रति बन्धुता अत्यन्त कम है। इसके ज्ञात लवण केवल फास्फोनियम आयोडाइड, PH_4I, फास्फोनियम ब्रोमाइड, PH_4Br, तथा फास्फोनियम क्लोराइड, PH_4Cl, हैं। ये लवण जल के सम्पर्क में आते ही ही अपघटित होकर फास्फीन मुक्त करते हैं।

16-5 फास्फोरस के आक्साइड

डाइ फास्फोरस पेंटाआक्साइड को सामान्यतः P_2O_5 सूत्र प्रदान किया जाता है। इसमें P_4O_{10} अणु होते हैं जिनकी संरचना चित्र 16.3 में दिखाई गई है। जब फास्फोरस को प्रचुर वायु की उपस्थिति में जलाया जाता है तो इसकी उत्पत्ति होती है। यह जल के साथ अत्यन्त तीव्रता से अभिक्रिया करके फास्फोरिक अम्ल बनाता है और यह प्रयोगशालाओं में गैसों के शुष्क अभिकर्मक (शोषक) के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

चित्र 16.3 फास्फोरस के आक्साइडों के अणु ।

डाइफास्फोरस ट्राइ आक्साइड P_2O_3 या P_4O_6 (चित्र 16.3)। इसे फास्फोरस को सीमित वायु की उपस्थिति में जलाकर पेंटाआक्साइड के साथ-साथ प्राप्त किया जाता है। यह पेंटाऑक्साइड की अपेक्षा अधिक वाष्पशील है (P_4O_6 का गलनांक 22.5° से०, क्वथनांक 173.1° से०, P_4O_{10} 250° पर ऊर्ध्वपातित होता है) और उपकरण में से वायु को निष्कासित करके इसे आसवन द्वारा परिष्कृत किया जा सकता है।

16–6 फास्फोरिक अम्ल

विशुद्ध फास्फोरिक अम्ल (जिसे आर्थोफास्फोरिक अम्ल भी कहते हैं) एक प्रस्वेद्य क्रिस्टलीय पदार्थ है जिसका गलनांक 42° से० है। व्यापारिक फास्फोरिक अम्ल श्यान द्रव के रूप में होता है। डाइ फास्फोरस पेंटाआक्साइड को जल में विलयित करके इसे बनाया जाता है।

फास्फोरिक अम्ल एक क्षीण (तनु) अम्ल है। यह एक स्थायी पदार्थ है, इसमें प्रभावशाली आक्सीकरण शक्ति नहीं होती।

आर्थोफास्फोरिक अम्ल के एक, दो तथा तीन हाइड्रोजन परमाणुओं को धातु द्वारा प्रतिस्थापित करने से तीन प्रकार के लवण प्राप्त होते हैं। ये लवण फास्फोरिक अम्ल तथा धातु हाइड्रोक्साइड अथवा कार्बोनेट को समुचित अनुपात में मिश्रित करके प्राप्त किये जाते हैं। सोडियम डाइ हाइड्रोजन फास्फेट NaH_2PO_4 की अभिक्रिया अत्यन्त क्षीण आम्लिक होती है। यह बेकिंग चूर्ण में (सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट के साथ) तथा बॉयलर के

जल को उपचारित करने में जिससे पपड़ी न पड़े, प्रयुक्त होता है। डाइसोडियम हाइड्रोजन फास्फट Na_2HPO_4 कुछ कुछ समाधारीय होता है। ट्राइ सोडियम फास्फेट, Na_3PO_4 अत्यन्त समाधारीय होता है। यह अपमार्जक (लकड़ी की चीजों आदि को साफ करने के लिये) के रूप में तथा बॉयलर के जल के उपचार में प्रयुक्त होता है।

सभी फास्फेट अत्यन्त उपयोगी उर्वरक होते हैं। फास्फेट शैल (ट्राइकैल्सियम फास्फेट, $Ca_3(PO_4)_2$ तथा हाइड्रोक्सि एपेटाइट) स्वयं अत्यल्प विलयशील होने के कारण पौधों के लिए फास्फोरस का उपयोगी स्रोत सिद्ध नहीं हो सकता। फलतः इसे अधिक विलेय कैल्सियम डाइहाइड्रोजन फास्फेट $Ca(H_2PO_4)_2$ में परिणत कर दिया जाता है। यह क्रिया सल्फ्यूरिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा सम्पन्न की जाती है :—

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$

इसमें पर्याप्त जल छोड़ा जाता है जिससे कैल्सियम सल्फेट का द्विहाइड्रेट यानी जिप्सम बन जाय। जिप्सम तथा कैल्सियम डाइहाइड्रोजन फास्फेट के मिश्रण को 'चूने के सुपरफास्फेट" के रूप में बेंचा जाता है। कभी कभी फास्फेट शैल को फास्फोरिक अम्ल से उपचारित किया जाता है।

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$$

इस पदार्थ में "सुपरफास्फेट" की अपेक्षा अधिक फास्फोरस होता है। इसे "त्रिगुण फास्फेट" कहते हैं। प्रतिवर्ष 1 करोड़ टन से भी अधिक फास्फेट शैल फास्फेटीय उर्वरकों में परिणत होता है।

संघनित फास्फोरिक अम्ल : फास्फोरिक अम्ल में **संघनन** प्रक्रम सुगमता से होता है। संघनन वह अभिक्रिया है जिसमें दो या अधिक अणु मिलकर एक बड़े अणु को जन्म देते हैं और या तो अन्य कोई अभिक्रियाफल नहीं बनता (तब ऐसे संघनन को **बहुलकीकरण** भी कहते हैं) अथवा छोटे अणु विलग हो जाते हैं जैसे कि जल। फास्फोरिक अम्ल के दो अणुओं का संघनन दो हाइड्रोक्सिल समूहों : $\ddot{O}$—H की अभिक्रिया द्वारा होता है जिसमें जल और एक आक्सिजन परमाणु, जो एकाकी बन्धों द्वारा दो फास्फोरस परमाणुओं से जुड़ा होता है, बनते हैं।

जब आर्थोफास्फोरिक अम्ल को गरम किया जाता है तो यह जल को त्याग कर **डाइफास्फोरिक अम्ल** अथवा **पाइरोफास्फोरिक अम्ल**, $H_4P_2O_7$ में संघनित हो जाता है :

$$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4P_2O_7 + H_2O\uparrow$$

(पाइरोफास्फोरिक अम्ल नाम ही अधिक प्रचलित है)। यह अम्ल एक श्वेत क्रिस्टलीय पदार्थ है जिसका गलनांक 61° से० है। इसके लवण अम्ल के उदासीनीकरण द्वारा अथवा हाइड्रोजन आर्थोफास्फेटों या धातुओं के आमोनियम आर्थोफास्फेटों को गरम करके प्राप्त किये जाते हैं। मैगनीशियम पाइरोफास्फेट, $Mg_2P_2O_7$ को इस उपयोगी विधि द्वारा प्राप्त करके मैगनीशियम अथवा आर्थोफास्फेट के भारात्मक विश्लेषण में प्रयुक्त किया जाता है। जिस विलयन में आर्थोफास्फेट हो, उसमें मैगनीशियम क्लोराइड (या सल्फेट), ऐमोनियम क्लोराइड तथा ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड विलयन मिला दिये जाते हैं। धीरे धीरे अत्यल्प विलेय मैगनीशियम ऐमोनियम फास्फट $Mg\,NH_4PO_4 . 6H_2O$ अवक्षिप्त हो जाता है। इस अवक्षेप को तनु ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड विलयन से धोते हैं, और सुखाकर धूमिल रक्त उष्णता के ऊपर गरम करके मैगनीशियम पाइरोफास्फेट प्राप्त करते हैं जिसे तौल लिया जाता है।

$$2MgNH_4PO_4.6H_2O \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + 13H_2O$$

इससे भी बड़े संघनित फास्फोरिक अम्ल प्राप्त हैं, यथा **ट्राइफास्फोरिक अम्ल**, $H_5P_3O_{10}$। **ट्राइफास्फेटों, पाइरोफास्फेटों तथा फास्फेटों का अन्तरापरिवर्तन अनेक शारी-**

रिक प्रक्रमों में अत्यन्त महत्वपूर्ण है जिनमें शर्करा का अवशोषण एवं उपापचयन सम्मिलित हैं। ये अभिक्रियायें विशिष्ट किण्वजों (अध्याय 31) के प्रभाव से शरीर के ताप पर ही घटित होती हैं।

संघनित फास्फोरिक अम्लों का एक महत्वपूर्ण वर्ग वह है जिसमें प्रत्येक फास्फेट चतुष्फलक आक्सिजन परमाणुओं द्वारा दो अन्य चतुष्फलकों से बँधा हुआ होता है। इन अम्लों का संघटन $(HPO_3)_x$ है जिसमें $x = 3,4,5,6...$ होता है। इन्हें **मेटाफास्फोरिक अम्ल** कहते हैं। इनमें **टेट्रामेटाफास्फोरिक अम्ल** तथा **हेक्सामेटाफास्फोरिक अम्ल** सम्मिलित हैं।

आर्थोफास्फोरिक अम्ल अथवा पाइरोफास्फोरिक अम्ल को गरम करने से या फास्फोरस पेंटाआक्साइड में जल मिलाने से मेटाफास्फोरिक अम्ल बनता है। यह एक श्यान चिपचिपे पिण्ड के रूप में रहता है जिसमें वलयाकार अणुओं, यथा $H_4P_4O_{12}$ के अतिरिक्त दीर्घ शृंखलायें होती हैं जिनका संघटन $(HPO_3)\infty$ के सन्निकट होता है। यही दीर्घ शृंखलायें जो स्वयं संघनित होकर प्रशाखीय शृंलायें बना सकती हैं परस्पर गुथ करके इस अम्ल को श्यान तथा चिपचिपा बना देती हैं।

संघनन का यह प्रक्रम और आगे बढ़कर अन्ततः फास्फोरस पेंटाऑक्साइड बनावेगा।

मेटाफास्फेटों का प्रयोग जल को मृदु बनाने में (अध्याय 17) होता है। विशेषतः हेक्सामेटाफास्फेट, $Na_6P_6O_{18}$ इस कार्य के लिये प्रभावशाली है।

16-7 फास्फोरस अम्ल

फास्फोरस अम्ल, H_2HPO_3 एक श्वेत पदार्थ है जिसका गलनांक 74° से० है और जिसे शीतल जल में डाइफास्फोरस ट्राइ आक्साइड विलयित करके तैयार किया जाता है:

$$P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow 4H_2HPO_3$$

फास्फोरस ट्राइ क्लोराइड पर जल की क्रिया द्वारा भी इसे आसानी से तैयार कर सकते हैं:

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_2HPO_3 + 3HCl$$

फास्फोरस अम्ल एक अस्थायी पदार्थ है। गरम करने पर इसके स्वतः आक्सी-अपचयन से फास्फीन तथा फास्फोरिक अम्ल बनते हैं।

$$4H_2HPO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3\uparrow$$

यह अम्ल तथा इसके लवण, **फास्फाइट,** प्रबल अपचायक हैं। रजत आयनों के साथ इसकी अभिक्रिया को फास्फाइट आयन के परीक्षण के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। इसके एक काला अवक्षेप बनता है जिसमें सिलवर फास्फेट Ag_3PO_4, होता है। रजत आयन के अपचयन द्वारा निर्मित धात्विक रजत के कारण यह काले रंग का हो जाता है। फास्फाइट आयन आयोडेट को भी मुक्त आयोडीन में अपचित कर देता है जिसकी पहचान स्टार्च परीक्षा (नीले रंग) द्वारा अथवा जलीय प्रावस्था में कार्बन टेट्रक्लोराइड के अल्प आयतन को रंगीन बना देने की क्षमता द्वारा की जाती है।

फास्फोरस अम्ल एक क्षीण अम्ल है, जो दो प्रकार के लवण बनाता है। साधारण सोडियम फास्फाइट का सूत्र $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$ है। सोडियम हाइड्रोजन फास्फाइट भी

जिसका सूत्र $NaHHPO_3 \cdot 5H_2O$ बनता है किन्तु किसी घनायन द्वारा तीसरा हाइड्रोजन परमाणु प्रतिस्थापित नहीं किया जा सकता। इस तृतीय हाइड्रोजन परमाणु का **अनाम्लिक** गुण फास्फोरस परमाणु से इसके सीधे जुड़े होने के कारण होता है, न कि आक्सिजन परमाणु से जुड़े होने के कारण; इसीलिये फास्फाइट आयन HPO_3^{--} है, PO_3^{---} नहीं।

H   O—H
P
O   O—H

16–8 हाइपोफास्फोरस अम्ल

फास्फोरस तथा क्षार के द्वारा फास्फाइट को तैयार करने के उपरान्त बचे हुए विलयन में हाइपोफास्फाइट आयन, $H_2PO_2^-$ रहते हैं। इसका संगत अम्ल हाइपोफास्फोरस अम्ल, HH_2PO_2 है जिसे बैरियम हाइड्रोक्साइड को क्षार के रूप में प्रयुक्त करके तैयार किया जा सकता है और इस प्रकार यह बैरियम हाइपोफास्फाइट $Ba(H_2PO_2)_2$ बनाता है। तब विलयन में सल्फ्यूरिक अम्ल की परिकलित मात्रा डाल दी जाती है जो बैरियम सल्फेट को अवक्षिप्त कर देता है और विलयन में हाइपोफास्फोरस अम्ल बच रहता है।

हाइपोफास्फोरस अम्ल एक क्षीण एक-प्रोटीय अम्ल है जिसमें एक ही प्रकार के लवण बनते हैं। इसमें दो अनाम्लिक हाइड्रोजन परमाणु फास्फोरस से बंधित रहते हैं।

H   O—H
P
H   O

अम्ल तथा हाइपोफास्फाइट आयन दोनों ही प्रबल अपचायक हैं और वे ताम्र तथा अन्य अधिक उत्तम धातुओं के धनायनों को अपचित कर सकते हैं।

16–9 फास्फोरस के हैलोजेनाइड तथा सल्फाइड

चाहे तत्वों के प्रत्यक्ष संयोजन से बनें चाहे अन्य विधियों से, त्रिधनात्मक फास्फोरस एवं पंचधनात्मक फास्फोरस के हैलोजेनाइड (PF_3, PCl_3, PBr_3, PI_3) बनते हैं। ये हैलोजेनाइड या तो गैस या सरलतापूर्वक बाष्पशील द्रव या ठोस के रूप में होते हैं जो जल के साथ जलअपघटित होकर फास्फोरस के संगत आक्सिजन अम्ल बनाते हैं। फास्फोरस ट्राइ हैलोजेनाइड तथा पेंटाहैलोजेनाइड की इलेक्ट्रानीय संरचनायें पूर्ववर्ती अध्यायों में

वर्णित हो चुकी हैं ये हैलोजेनाइड अकार्बनिक तथा कार्बनिक पदार्थों के निर्माण में सहायक होते हैं।

फास्फोरस पेंटाक्लोराइड, PCl_5, एक उपयोगी रासायनिक अभिकर्मक है। यह अकार्बनिक आक्सिजन अम्लों के साथ तथा हाइड्रोक्सिल समूहों से युक्त कार्बनिक पदार्थों के साथ सामान्यतः इस प्रकार से अभिक्रिया करता है कि हाइड्रोक्सिल समूह–OH के स्थान पर एक क्लोरीन परमाणु प्रविष्ट हो जाता है। इस प्रकार यह सल्फ्यूरिक अम्ल से क्लोरोसल्फ्यूरिक अम्ल HSO_3Cl बनाता है :

$$SO_2(OH)_2 + PCl_5 \rightarrow SO_2(OH)Cl + POCl_3 + HCl$$

अधिक फास्फोरस पेंटाक्लोराइड से सल्फ्यूरिल क्लोराइड SO_2Cl_2 बनता है :

$$SO_2(OH)_2 + 2PCl_5 \rightarrow SO_2Cl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$$

जब गंधक और फास्फोरस को साथ साथ गरम करते हैं तो वे संयोग करके अनेक यौगिक बनाते हैं जो P_2S_5, P_4S_7 तथा P_4S_3 हैं। इनमें से अन्तिम, टेट्राफास्फोरस ट्राइ सल्फाइड, दियासलाइयों की काड़ी के सिरे के एक रचक के रूप में प्रयुक्त होता है।

16–10 आर्सेनिक, ऐंटीमनी और बिस्मथ

आर्सेनिक, ऐंटीमनी तथा बिस्मथ अपने सहयोगी नाइट्रोजन एवं फास्फोरस से ह्रासोन्मुखी विद्युत्ऋणात्मकता, जो परमाणु संख्या में वृद्धि के साथ साथ चलती है, के कारण पृथक् हैं। इन तत्वों के प्रमुख यौगिकों में +5 तथा +3 आक्सीकरण दशायें पाई जाती हैं। इसमें –3 की दशा भी पाई जाती है जो AsH_3, SbH_3 तथा BiH_3 गैसीय हाइड्राइडों द्वारा प्रदर्शित होती है किन्तु ऐमोनियम तथा फास्फोनियम लवणों के अनुरूप इनके लवण नहीं बनते।

पंचम समूह के तत्वों के प्रतिनिधि यौगिकों को अगली तालिका में दिखाया गया है।

आर्सेनिक के आक्साइड अम्लीय हैं, वे जल के साथ आर्सेनिक अम्ल, H_3AsO_4 तथा आर्सीनियस अम्ल H_3AsO_3 बनाते हैं जो फास्फोरस के संगत अम्लों के सदृश होते हैं। ऐंटीमनी पेंटाऑक्साइड भी अम्लीय है और इसका ट्राइ आक्साइड उभयधर्मी होने के कारण अम्ल तथा समाधार दोनों की ही भाँति आचरण करता है (ऐंटीमनी आयन Sb^{+++} बनाता है)। बिस्मथ आक्साइड मूलतः समाधारीय आक्साइड है और Bi^{+++} आयन उत्पन्न करता है। इसकी आम्लिक सक्रियता अत्यल्प है।

आर्सेनिक और उसके अयस्क

तात्विक आर्सेनिक कई रूपों में पाया जाता है। साधारण धूसर आर्सेनिक एक अर्द्ध-धात्विक पदार्थ है जिसका रंग इस्पात-धूसर जैसा, घनत्व 5.73 तथा गलनांक (दाब के अन्तर्गत) 814° से० है। यह 450° से० पर ऊर्ध्वपातित हो जाता है और As_4 गैस अणु निर्मित करता है जिसकी संरचना P_4 के समान होती है। इसका एक अस्थायी पीत क्रिस्टलीय अपररूप भी विद्यमान है जिसमें As_4 अणु होते हैं और जो कार्बन डाइ सल्फाइड में विलेय है। धूसर रूप में सहसंयोजक स्तर संरचना पाई जाती है।

आरपीमेण्ट As_2S_3 (लैटिन शब्द आरीपिगमेण्टम=पीला रंजक), रियलगर AsS (एक लाल पदार्थ), आर्सेनोलाइट As_4O_6 तथा आर्सेनोपाइराइट FeAsS आर्सेनिक के प्रमुख खनिज हैं। आर्सेनिक अयस्कों को जारित करके डाइ आर्सेनिक ट्राइ आक्साइड (आर्सीनियस आक्साइड) प्राप्त किया जाता है। आर्सेनिक तत्व को प्राप्त करने के लिए ट्राइ आक्साइड को कार्बन द्वारा अपचित किया जाता है अथवा आर्सेनोपाइराइट को गरम किया जाता है:—

$$4FeAsS \rightarrow 4FeS + As_4\uparrow$$

कमरे के ताप पर आर्सेनिक अक्रिय होता है किन्तु तप्त करने पर ज्वलित हो उठता है और लैवेण्डर ज्वाला के साथ जलता है जिसमें ट्राइ आक्साइड के श्वेत धूम उत्पन्न होते हैं। गरम नाइट्रिक अम्ल तथा अन्य प्रबल आक्सीकारकों के द्वारा यह आर्सेनिक अम्ल H_3AsO_4 में आक्सीकृत हो जाता है। आर्सेनिक धात्विक तथा अधात्विक दोनों प्रकार के अनेक अन्य तत्वों के साथ संयोग करता है।

+5	N_2O_5 HNO_3	P_4O_{10} H_3PO_4 PCl_5	As_2O_5 H_3AsO_4 $AsCl_5$	Sb_2O_5 $HSb(OH)_6$ $SbCl_5$	Bi_2O_5
+4	NO_2				
+3	N_2O_3 HNO_2 NCl_3	P_4O_6 H_2HPO_3 PCl_3	As_4O_6 H_3AsO_3 $AsCl_3$	Bb_4O_6 H_3SbO_3 $SbCl_3$ Sb^{+++}	Bi_4O_6 $BiCl_3$ Bi^{+++}
+2	NO				
+1	N_2O $H_2N_2O_2$	HH_2PO_2			
0	N_2	P_4	As	Sb	Bi
−1	NH_2OH				
−2	N_2H_4	P_2H_4			
−3	NH_3 NH_4^+	PH_3 PH_4^+	AsH_3	SbH_3	BiH_3

आर्सेनिक का प्रयोग सीसे (0.5%As) के साथ सीसे के छर्रे बनाने में होता है। यह विशुद्ध सीस धातु को और कठोर बना देता है और पिघली धातु के गुणधर्मों में सुधार लाता है—छर्रों को बनाने के लिये एक ऊँची बुर्ज की चोटी पर एक छन्ने में से होकर धातु को उड़ेला जाता है जिससे द्रव के बिन्दु गोलाकार हो जाते हैं और बुर्ज के तल पर रखे जल में गिरने के पूर्व वे कठोर बन जाते हैं।

आर्सीन : आर्सीन, AsH_3 एक रंगविहीन अत्यन्त विषैली गैस है जिसकी गंधक लहसुन जसी होती है। इसे किसी धात्विक आर्सेनाइड, जैसे कि जिंक (यशद) आर्सेनाइड पर अम्ल की अभिक्रिया द्वारा तैयार किया जाता है :

$$Zn_3As_2 + 6HCl \rightarrow 3ZnCl_2 + 2AsH_3 \uparrow$$

अम्लीय विलयन में जिंक द्वारा विलेय आर्सेनिक विलयनों का अपचयन करा करके भी इसे तैयार किया जाता है। आर्सेनिक की महत्वपूर्ण तथा संवेदनशील परीक्षा, जिसे **मार्श परीक्षा** कहते हैं (चित्र 16.4) इसी अभिक्रिया पर आधारित है। ज्वाला के समक्ष एक ठंडी ग्लेज की गई चीनी-मिट्टी की तश्तरी लगा लेने से इस पर इस्पात-धूसर या काले रंग का आर्सेनिक दर्पण निक्षेपित हो जाता है। ऐंटीमनी से वेलवेटी भूरा या श्याम निक्षेप बनता है जो सोडियम हाइपोक्लोराइट विलयन में विलेय नहीं होता जबकि आर्सेनिक निक्षेप विलेय होता है। ऐंटीमनी निक्षेप ऐमोनियम बहु-सल्फाइड विलयन में विलेय होता है किन्तु आर्सेनिक निक्षेप नहीं। परखनली को गरम करने से नली के भीतर निक्षेप बन सकता है। इस परीक्षा द्वारा 1×10^{-6} ग्रा० तक की सूक्ष्म मात्रा में भी आर्सेनिक की पहचान की जा सकती है।

चित्र 16.4 आर्सेनिक की मार्श परीक्षा। नमूनों को थिसेल कीप में से प्रविष्ट कराया जाता है। इस परीक्षा में आर्सेनिक तथा ऐंटीमनी दोनों ही दर्पण बनाते हैं किन्तु निक्षेप के रासायनिक गुणधर्मों द्वारा आर्सेनिक दर्पण और ऐंटीमनी दर्पण में अन्तर किया जाता है।

आर्सेनिक के आक्साइड तथा अम्ल

डाइ आर्सेनिक ट्राइआक्साइड (आर्सीनियस आक्साइड As_4O_6) एक श्वेत ठोस पदार्थ है जो सरलता से ऊर्ध्वपातित हो सकता है अतः ऊर्ध्वपातन द्वारा आसानी से परिष्कृत भी

किया जा सकता है। इसके अणुओं की वही संरचना होती है जो डाइ फास्फोरस ट्राइ आक्साइड की, जैसा कि चित्र 16.3 में दिखाया गया है। यह तीक्ष्ण विष है और कीटाणुनाशक के रूप में तथा चमड़ों को सुरक्षित रखने में प्रयुक्त होता है।

डाइ आर्सेनिक ट्राइ आक्साइड जल मे विलयित होकर आर्सीनियस अम्ल H_3AsO_3 बनाता है। यह अम्ल फास्फोरस अम्ल से इसलिये असमान है कि इसके तीनों हाइड्रोजन परमाणु आक्सिजन परमाणुओं से जुड़े हुये होते हैं और धातु द्वारा प्रतिस्थाप्य हैं। यह एक अत्यन्त क्षीण अम्ल है ($K_1 = 6 \times 10^{-10}$)। क्यूप्रिक हाइड्रोजन आर्सेनाइट $CuHAsO_3$ तथा क्यूप्रिक आर्सेनाइट एसीटेट (जिसे **पेरिस हरित** कहते हैं) कीटाणुनाशकों के रूप में काम आते हैं।

डाइ आर्सेनिक पेंटाक्साइड As_2O_5 को तैयार करने के लिये आर्सेनिक नहीं जलाया जाता वरन् डाइ आर्सेनिक ट्राइ आक्साइड को सान्द्र नाइट्रिक अम्ल के साथ उबाला जाता है। यह जल के साथ **आर्सेनिक अम्ल** H_3AsO_4 बनाता है जो फास्फोरिक अम्ल के सदृश है। सोडियम आर्सेनेट Na_3AsO_4 घासपातनाशी के रूप में प्रयुक्त होता है और अन्य आर्सेनेट (विशेषतः कैल्सियम और सीसे के) कीटाणुनाशक के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

जीवित प्राणियों के प्रति आर्सेनिक यौगिकों की विषाक्तता का उपयोग रसायन-चिकित्सा में किया जाता है। आर्सेनिक के ऐसे अनेक कार्बनिक यौगिक ढूँढ निकाले गये हैं जिनकी मनुष्य के लिये घातक मात्रा से भी कम मात्रा विनाशकारी जीवाणुओं, यथा सिफलिस के स्पिरोचीट, पर आक्रमण कर सकती है।

ऐंटीमनी

ऐंटीमनी का प्रमुख अयस्क **स्टिबनाइट** Sb_2S_3 है जो इस्पात-धूसर अथवा श्याम रंग का खनिज है जिसके क्रिस्टल सुन्दर होते हैं। इस धातु को सामान्यतः स्टिबनाइट को लोह के साथ गरम करके प्राप्त किया जाता है:

$$Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 3FeS + 2Sb$$

ऐंटीमनी रजत-धूसर रंग का भंगुर धातु है। इसमें हिमीभवन के उपरान्त प्रसरित होने का गुणधर्म पाया जाता है और इसका प्रमुख उपयोग भी टाइप (टंकण) धातु (82% सीसा, 15% ऐंटीमनी, 3% टिन के रचक के रूप में होता है जिसे अपना यह गुणधर्म प्रदान कर देता है जिससे सांचे के स्पष्ट अभिरूप बनते हैं। यह अन्य मिश्रधातुओं के अवयव के रूप में भी प्रयुक्त होता है, विशेषकर संचायक बैटरियों तथा बेयरिंग के ग्रिड बनाने में।

ऐंटीमनी के आक्साइड तथा अम्ल आर्सेनिक के समान होते हैं, अन्तर केवल यही होता है कि ऐंटीमोनिक अम्ल में ऐंटीमनी की उपसंयोजकता संख्या +6 है। ऐंटीमोनिक अम्ल का सूत्र $HSb(OH)_6$ होता है। पोटैसियम ऐंटीमोनेट आयन $[K^+Sb(OH)_6]^-$ का उपयोग सोडियम आयन की परीक्षा के लिए अभिकर्मक के रूप में होता है। इसमें सोडियम ऐंटीमोनोनेट $NaSb(OH)_6$ अवक्षिप्त हो जाता है क्योंकि यह उन कतिपय सोडियम लवणों में से एक है जो पानी में अत्यल्प विलेय हैं (लगभग 0.03 ग्रा० प्रति 100 ग्रा०)। गरम करने पर ऐंटीमोनेट आयन वृहत् संकरों के रूप में संघनित हो जाता है। यह संघनन अन्ततः वृहत् आणविक संरचना का निर्माण कर सकता है जैसे कि निर्जलीकृत पोटैसियम ऐंटीमोनेट, $KSbO_3$ (चित्र 16.5)।

डाइ ऐंटीमनी ट्राइ आक्साइड Sb_4O_6 उभयधर्मी है। समाधारों के साथ अभिक्रिया करके **ऐंटीमोनाइट** बनाने के साथ ही साथ यह अम्लों के साथ अभिक्रिया करके ऐंटी-

चित्र 16.5 निर्जलीकृत पोटैसियम ऐंटीमोनेट, $KSbO_3$ के क्रिस्टल संरचना की घनीय इकाई।

मनी लवण बनाता है, उदाहरणार्थ ऐंटीमनी सल्फेट, $Sb_2(SO_4)_3$। ऐंटीमनी आयन, Sb^{+++}, सरलतापूर्वक जलअपघटित होकर ऐंटीमोनिल आयन, SbO^+ बनाता है।

ऐंटीमनी ट्राइक्लोराइड $SbCl_3$ एक नम्र, रंगविहीन पदार्थ है जो जल के द्वारा जल-अपघटित होकर ऐंटीमोनिल क्लोराइड SbOCl अवक्षेपित करता है। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा इस अभिक्रिया को पलटा जा सकता है जिसके फलस्वरूप $SbCl_4^-$ संकर आयन बनेगा। यह ऋणआयन आयोडेट आयन द्वारा पंचसंयोजक ऐंटीमनी के इसी प्रकार के जटिल ऋणायन में आक्सीकृत किया जा सकता है :

$$5SbCl_4^- + 2IO_3^- + 12H^+ + 10Cl^- \rightarrow 5SbCl_6^- + I_2 + 6H_2O$$

इस अभिक्रिया को ऐंटीमनी के भारात्मक निश्चयन के लिये प्रयुक्त किया जा सकता है।

पोटैसियम ऐंटीमोनिल टार्टरेट (टार्टर इमेटिक, $KSbO\ C_4H_4O_6$) तथा ऐंटीमनी के कुछ अन्य यौगिक औषधि के काम आते हैं।

बिस्मथ

प्रकृति में बिस्मथ मुक्त तत्व के रूप में तथा सल्फाइड Bi_2S_3 एवं आक्साइड Bi_2O_3 के रूप में पाया जाता है। इस धातु को इसके आक्साइड को कार्बन के साथ जारित करके तथा अपचित करके प्राप्त किया जाता है। यह भंगुर धातु है। इसमें रजत जैसा रंग और रक्तिम आभा होती है। जमने पर यह कुछ कुछ प्रसरित होता है। इसका प्रमुख उपयोग निम्म गलनांक मिश्र धातुओं के बनाने में होता है।

बिस्मथ के आक्साइड समाधारीय होते हैं जिनसे बिस्मथ क्लोराइड, $BiCl_3H_2O$ तथा बिस्मथ नाइट्रेट $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ जैसे लवण बनते हैं। ये लवण जल में विलयित होने पर जलअपघटित हो जाते हैं और संगत बिस्मथिल यौगिक, BiOCl तथा $Bi(OH)_2NO_3$ या $BiONO_3.H_2O$ बनाते हैं। बिस्मथ के यौगिकों का बहुत कम उपयोग हुआ है। बिस्मथिल नाइट्रेट तथा अन्य कुछ यौगिकों का ही उपयोग कुछ हद तक औषधि के रूप में होता है।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

पंचम समूह के तत्वों की इलेक्ट्रानीय संरचना तथा उनके गुणधर्म, –3 के +5 तक की आक्सीकरण संख्यायें।

फास्फोरस के अयस्क—एपेटाइट, हाइड्रोक्सि एपेटाइट, ट्राइकैल्सियम फास्फेट (फास्फेट शैल)। श्वेत फास्फोरस, लाल फास्फोरस, श्याम फास्फोरस। उच्च बहुलक तथा उनके

गुणधर्म। फास्फोरस का उत्पादन एवं उसके उपयोग। साधारण दियासलाइयाँ, निरापद दियासलाइयाँ।

फास्फोरस के यौगिक : फास्फीन, डाइफास्फोरस पेंटाआक्साइड, डाइफास्फोरस ट्राइ आक्साइड, आर्थो फास्फोरिक अम्ल, सोडियम डाइ हाइड्रोजन फास्फेट, डाइसोडियम हाइड्रोजन फास्फेट, ट्राइसोडियम फास्फेट मैगनीशियम ऐमोनियम फास्फेट, डाइफास्फोरिक अम्ल (पाइरोफास्फोरिक अम्ल), मैगनीशियम पाइरोफास्फेट, ट्राइफास्फोरिक अम्ल, मेटाफास्फोरिक अम्ल तथा मेटाफास्फेट, फास्फोरस अम्ल तथा फास्फाइट, हाइपोफास्फोरस अम्ल, फास्फोरस पेंटाक्लोराइड, टेट्राफास्फोरस ट्राइसल्फाइड। उर्वरकों के रूप में फास्फेट, चूने का सुपरफास्फेट, त्रिगुण सुपरफास्फेट। बहु फास्फोरिक अम्लों में फास्फोरिक अम्ल का संघनन।

आर्सेनिक के अयस्क: ओर्पीमेंट, रियलगर, आर्सेनोलाइट, आर्सेनोपाइराइट। आर्सेनिक के यौगिक: आर्सिन, डाइ आर्सेनिक ट्राइ आक्साइड, आर्सीनियस अम्ल, क्यूप्रिक हाइड्रोजन आर्सेनाइट, डाइआर्सेनिक पेंटाआक्साइड, आर्सेनिक अम्ल, सोडियम आर्सेनेट। आर्सेनिक की मार्श परीक्षा। आर्सेनिक तथा उसके यौगिकों के उपयोग— सीसे के छर्रे, कीटाणुनाशक, घासपातनाशी, रासायन चिकित्सा।

ऐंटीमनी, उसके गुणधर्म एवं उपयोग— टा प (टंकण) धातु, अन्य मिश्र धातुयें। स्टिबनाइट Sb_2S_3। ऐंटीमनी के यौगिक—ऐंटीमोनिक अम्ल, पोटैसियम ऐंटीमोनेट, सोडियम ऐंटीमोनेट, डाइ ऐंटीमनी ट्राइआक्साइड, ऐंटीमनी सल्फेट, ऐंटीमनी ट्राइ क्लोराइड, ऐंटीमोनिल क्लोराइड, पोटैसियम ऐंटीमोनिल टार्टरेट (टार्टर-इमेटिक)।

बिस्मथ, उसके गुणधर्म, प्रकृति में प्राप्ति, तथा मिश्रधातुओं में उपयोग। बिस्मथ के यौगिक— बिस्म ट्राइ क्लोराइड, बिस्मथ नाइट्रेट, बिस्मथिल क्लोराइड तथा बिस्मथिल नाइट्रेट।

अभ्यास

16.1 पंचम समूह के तत्वों के उन आक्सिजन अम्लों के सूत्र तथा संरचनायें क्या हैं जिनकी आक्सीकरण दशा +5 है ?

16.2 पंचम समूह के तत्वों के +3 आक्सीकरण दशा वाले आक्सिजन अम्लों के सूत्र एवं संरचनायें क्या हैं (इसमें $Bi(OH)_3$ को भी सम्मिलित कर लें) ? इन यौगिकों के गुणधर्म परमाणु संख्या के साथ किस प्रकार परिवर्तित होते हैं ?

16.3 एपेटाइट और हाइड्रोक्सि एपेटाइट क्या हैं ?

16.4 विद्युत् भट्टी में फास्फोरस बनने के रासायनिक समीकरण लिखिये।

16.5 फास्फोरस ट्राइ ब्रोमाइड तथा फास्फोरस पेंटाक्लोराइड के जल अपघटन के समीकरण लिखिए।

16.6 चूने के सुपरफास्फेट तथा त्रिगुण फास्फेट में फास्फोरस की मात्रा (प्रतिशत P_2O_5 के रूप में) परिकलित कीजिए।

16.7 मार्श परीक्षा का वर्णन कीजिए और यह बताइये कि परीक्षा-नमूने में आर्सेनिक, ऐंटीमनी या दोनों तत्वों की उपस्थिति को किस प्रकार ज्ञात किया जा सकता है ?

16·8 आर्थोफास्फोरिक अम्ल का पाइरोफास्फोरिक अम्ल में संघनित होने का रासायनिक समीकरण लिखिए।

16.9 ट्राइ मेटाफास्फोरिक अम्ल $H_3P_3O_9$ की संरचना क्या है ?

16.10 सोडियम फास्फाइट द्वारा Ag^+ के अपचयन का रासायनिक समीकरण लिखिये।

16.11 PCl_3 तथा $BiCl_3$ के गुणधर्मों की तुलना कीजिए।

16.12 ऐंटीमनी की +3 आक्सीकरण दशा वाले अम्लीय तथा क्षारीय गुणधर्मों के सूचक रासायनिक समीकरण लिखिये।

16.13 पंचम समूह के तत्वों में कौन से तत्व सर्वाधिक हैं ?

16.14 ऐंटीमनी तथा आर्सेनिक के एक एक अयस्क के नाम तथा सूत्र लिखिए।

16.15 Sb_2O_3 से Sb_2O_5 तैयार करने का रासायनिक समीकरण लिखिए।

16.16 बिस्मथ नाइट्रेट को जल में विलयित करने पर कौन सी रासायनिक क्रिया होती है ?

16.17 1 टन कैल्सियम फास्फेट, $Ca_3(PO_4)_2$, से कितना फास्फोरस प्राप्त होगा ? इतने फास्फोरस से कितना फास्फोरस सल्फाइड P_4S_3 तैयार होगा ?

खण्ड ४

जल, विलयन, रासायनिक साम्यावस्था

इस पुस्तक के द्वितीय खण्ड में रासायनिक सिद्धान्त के कतिपय पक्षों का अध्ययन करते हुये हमने रासायनिक अभिक्रियाओं के समीकरण लिखना, अभिक्रिया करने वाले पदार्थों एवं उनके अभिक्रियाफलों के भारों के मध्य सम्बन्धों की विवेचना करना तथा यदि ये पदार्थ गैस रूप में हों तो उनके आयतनों के सम्बन्ध में ऐसी ही विवेचना करना सीखा। उदाहरणार्थ, हम नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन की अभिक्रिया द्वारा ऐमोनिया बनने के समीकरण को लिखना जानते हैं। ठीक से सन्तुलित समीकरण इस प्रकार है :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

हम यह कह सकते हैं कि 28 ग्राम नाइट्रोजन (2 ग्राम परमाणु) तथा 6 ग्राम हाइड्रोजन (6 ग्राम परमाणु) परस्पर अभिक्रिया करके 34 ग्राम ऐमोनिया (2 मोल) बनाते हैं और किसी एक निश्चित ताप तथा दाब पर एक आयतन नाइट्रोजन तथा तीन आयतन हाइड्रोजन मिलकर दो आयतन ऐमोनिया उत्पन्न कर सकते हैं।

यहाँ पर हम 'उत्पन्न करेंगे' न कहकर "उत्पन्न कर सकते हैं" इसलिए कह रहे हैं क्योंकि अभी तक हमने सविस्तार इस प्रश्न पर विचार ही नहीं किया कि कोई रासायनिक क्रिया घटित होगी या नहीं। यदि हम कमरे के ताप पर नाइट्रोजन तथा आक्सिजन मिश्रित करें तो क्या कोई अभिक्रिया होगी? यदि हम ताप बढ़ा दें तो क्या कोई अभिक्रिया होगी? और यदि अभिक्रिया प्रारम्भ हो जाय तो क्या जब तक समस्त नाइट्रोजन या समस्त हाइड्रोजन ऐमोनिया में परिणत न हो जाय, यह चालू रहेगी?

इस प्रकार के प्रश्न दो सामान्य प्रकार के प्रश्नों के उदाहरण स्वरूप हैं। प्रथम, कोई रासायनिक अभिक्रिया कितनी तेजी से घटित हो सकती है—अभिक्रिया की दर (वेग) क्या है? ऐमोनिया उत्पादन के समय एक रसायनज्ञ उस अभिक्रिया में अधिक रुचि रखता है जो कुछ ही मिनटों में उसके वांच्छित पदार्थ (अभिक्रियाफल) को उत्पन्न कर सकती है न कि उस अभिक्रिया में जिसमें वर्षों लग जायँ।

दूसरा प्रश्न निम्न प्रकार का है :

यदि कोई रासायनिक अभिक्रिया होनी प्रारम्भ हो जाय, तो क्या अभिक्रिया करने वाले सम्पूर्ण पदार्थ के प्रयुक्त हो जाने तक यह चलती रहेगी अथवा इसके पूर्व ही यह रुक जावेगी ? इस प्रकार के प्रश्न **रासायनिक साम्यावस्था** से सम्बन्धित हैं।

प्रयोग द्वारा यह ज्ञात हुआ है कि यदि कमरे के ताप पर नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन को मिश्रित किया जाय तो अभिक्रिया बिलकुल ही नहीं होती—अभिक्रिया का वेग इतना कम होता है कि दीर्घ अवधि के पश्चात् भी मिश्रण में ऐमोनिया का रंच भी पता लगाना असम्भव हो जाता है। यदि ताप बढ़ाया जाता है तो ऐमोनिया का बनना प्रारम्भ हो जाता है। यदि ताप उच्च हुआ तो नाइट्रोजन और हाइड्रोजन तेजी से अभिक्रिया करने लगते हैं। परन्तु इसके पूर्व कि गैस की अल्प मात्रा भी ऐमोनिया में परिवर्तित हो यह अभिक्रिया बिल्कुल रुक सी जाती है। कोई भी उत्पादक जो नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन से ऐमोनिया का निर्माण करना चाहता है उसके समक्ष ऐसी अवस्थाओं के पता लगाने की समस्या बनी रहती है जिन पर अभिक्रिया वेग इतना अधिक हो कि कुछ ही मिनटों या घंटों में उसे काफी ऐमोनिया प्राप्त हो सके और जिन पर रासायनिक साम्यावस्था एसी हो कि ऐमोनिया की सन्तोषजनक प्राप्ति हो सके।

चतुर्थ खण्ड के सात अध्यायों में से अधिकांश रासायनिक साम्यावस्था के अध्ययन एवं कुछ रासायनिक अभिक्रियाओं के वेग से भी सम्बन्धित हैं। तमाम रासायनिक अभिक्रियायें विलयन में होती हैं, विशेषतया जल के विलयन में। अतः चतुर्थ खण्ड जल के अध्याय, अध्याय 17, से प्रारम्भ होता है। इस अध्याय के पश्चात् अध्याय 18 विलयनों के सम्बन्ध में हैं। अध्याय 19 में रासायनिक अभिक्रिया के वेग एवं रासायनिक साम्यावस्था के सिद्धान्तों की सामान्य विवेचना की गई है। इन विषयों में परस्पर घनिष्ट सम्बन्ध है क्योंकि रासायनिक साम्यावस्था की वह प्रणाली जिसमें समय के अनुसार प्रणाली के संघटन में कोई परिवर्तन न हो, वास्तव में स्थिर प्रणाली नहीं होती वरन् रासायनिक अभिक्रियायें अपार वेग से घटित हो सकती हैं। जिस साम्यावस्था में अभिक्रियाफल उत्पन्न करने वाली अभिक्रिया का वेग अभिक्रियाफल को अपघटित करने वाली अभिक्रिया के तुल्य होता है वह गतिक प्रकार की होती है। उदाहरणार्थ, जब नाइट्रोजन एवं हाइड्रोजन को उच्च ताप तक गरम किया जाता है तो कुछ ऐमोनिया बनता है और कुछ समय के पश्चात् मिश्रण का संघटन स्थिर हो जाता है; साम्यावस्था की इन दशाओं के अन्तर्गत नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन से ऐमोनिया बनने की अभिक्रिया चालू रहती है और साथ-साथ विपरीत अभिक्रिया भी होती रहती है जिसके द्वारा ऐमोनिया के अपघटन से नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन इस गति से बनते रहते हैं कि अपघटित ऐमोनिया की मात्रा निर्मित ऐमोनिया के समतुल्य होती है। अध्याय 20 में अम्लों तथा समाधारों की विस्तृत विवेचना है जिसमें रासायनिक साम्यावस्थाओं में भाग लेने वाले कतिपय अम्लों तथा समाधारों की अभिक्रियाओं का विशेष विवरण है। रासायनिक साम्यावस्था के सिद्धान्तों के अन्य व्यवहारों में से अवक्षेपों की विलेयता का विवरण अध्याय 21 में दिया गया है और अध्याय 22 संकर आयनों के निर्माण से सम्बन्धित हैं।

किसी रासायनिक अभिक्रिया के समय जो ऊर्जा मुक्त होती है अथवा ग्रहण की जाती है एवं इससे संगत साम्यावस्था दशा पर जो ताप का प्रभाव होता है उन दोनों के मध्य घनिष्ट सम्बन्ध होता है। यह सम्बन्ध तथा ऊर्जा के अन्य रासायनिक पक्ष चतुर्थ खण्ड के अन्तिम अध्याय, 23, में वर्णित हैं।

अध्याय 17 से अध्याय 23 तक विवेचित रासायनिक सिद्धान्त के विविध पक्ष पदार्थों के गुणात्मक एवं भारात्मक विश्लेषण की विधियों में एवं औद्योगिक रसायन में विशेष सहायक सिद्ध होंगे। अनेक रासायनिक उद्योगों में व्यवहृत विश्लेषण की प्रणालियाँ एवं विधियाँ इन सिद्धान्तों के उपयोग के दृष्टान्त-स्वरूप हैं।

रासायनिक साम्यावस्था के कुछ पक्षों को साम्यावस्था समीकरण के प्रयोग द्वारा भारात्मक रूप में बरता जा सकता है जिन्हें अध्याय 19 में प्रस्तुत करके बाद के अध्यायों में व्यवहृत किया गया है। इस प्रकार के गणितीय समीकरण निश्चित रूप से मूल्यवान हैं और आवश्यकता पड़ने पर संख्यात्मक परिकलनों में इनका व्यवहार करना चाहिए। जो छात्र अथवा वैज्ञानिक केवल समीकरणों पर विश्वास रखता है, वह कभी कभी भयंकर त्रुटि में ग्रस्त हो सकता है क्योंकि उसकी समझ में यह नहीं आता कि समीकरण का कैसे प्रयोग किया जाय। अतः छात्र (या वैज्ञानिक) को चाहिए कि जब तक वह उस सिद्धान्त को जो उसके द्वारा व्यक्त होता है भलीभांति समझ न ले, तब तक उसे गणितीय समीकरण प्रयुक्त नहीं करना चाहिए और न ऐसे सिद्धान्त के सम्बन्ध में कोई वक्तव्य देना चाहिए जो समीकरण का वाचन मात्र न हो।

सौभाग्यवश एक व्यापक गुणात्मक सिद्धान्त है जिसे "ल शातलिए का सिद्धान्त" कहते हैं जो रासायनिक साम्यावस्था के सिद्धान्तों के समस्त व्यवहारों को बतलाता है। एक बार ल शातलिए के सिद्धान्त को भलीभाँति समझ लेने के अनन्तर आप रासायनिक साम्यावस्था सम्बन्धी किसी भी समस्या के सम्बन्ध में विचार कर सकते हैं और सरल तर्क प्रस्तुत करके उसके सम्बन्ध में गुणात्मक वक्तव्य भी कर सकते हैं। उदाहरणार्थ, ल शातलिए के सिद्धान्त के सहारे आप इस प्रश्न का उत्तर दे सकते हैं कि गैसों के मिश्रण के संपीडन से नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन का ऐमोनिया में रूपान्तरण पर अनुकूल प्रभाव पड़ेगा या नहीं, साथ ही इस प्रश्न का भी उत्तर दे सकते हैं कि ताप बढ़ाने पर इस पर अनुकूल प्रभाव होगा या नहीं। खण्ड चार के प्रथम अध्याय, अध्याय 17, में ही ल शातलिए के सिद्धान्त की विवेचना की गई है और बाद के प्रत्येक अध्याय में उसका निर्देश किया गया है।

आप देखेंगे कि विद्यालय की पढ़ाई समाप्त करने के कुछ वर्ष पश्चात् आपको रासायनिक साम्यावस्था से सम्बन्धित समस्त गणितीय समीकरण भूल जावेंगे (यदि आप रसायनज्ञ नहीं बन जाते अथवा सम्बन्धित क्षेत्र में कार्य नहीं करते) किन्तु मेरा विश्वास है कि आप ल शातलिए के सिद्धान्त को फिर भी नहीं भूल पायेंगे।

१७

जल

समस्त रासायनिक पदार्थों में जल सर्वाधिक महत्वपूर्ण है। यह समस्त प्राणियों में एवं उस वातावरण में जिसमें हम रह रहे हैं, उसका प्रमुख अवयव है। इसके भौतिक गुणधर्म अन्य पदार्थों के गुणधर्मों से सर्वथा भिन्न हैं क्योंकि वे प्राकृतिक एवं प्राणिमय जगत की प्रकृति का निर्धारण करते हैं।

17–1 जल का संघटन

प्राचीन समय में जल एक तत्व के रूप में माना जाता था। सन् 1781 में हेनरी कैवेंडिश ने यह प्रदर्शित किया कि हाइड्रोजन को वायु में जलाने से जल उत्पन्न होता है और लैव्वासिये ने सर्वप्रथम जल को हाइड्रोजन तथा आक्सिजन इन दो तत्वों के यौगिक के रूप में मान्यता प्रदान की।

जल का सूत्र H_2O है। इसमें हाइड्रोजन तथा आक्सिजन के सापेक्ष भारों को सावधानी के साथ 2.0160 : 16.0000 निश्चित किया गया है। यह निश्चयन दो प्रकार से किया गया—जल के विद्युत् अपघटन द्वारा उत्पन्न हाइड्रोजन तथा आक्सिजन के भारों को ज्ञात करके तथा हाइड्रोजन और आक्सिजन की उन मात्राओं को ज्ञात करके जिनके संयोग से जल बनता है।

आसवन द्वारा जल की शुद्धि

साधारण जल अशुद्ध होता है। सामान्यतः इसमें विलयित लवण और विलयित गैसें तथा कभी कभी कार्बनिक पदार्थ मिले रहते हैं। रासायनिक कार्य के लिये जल को आसवन द्वारा शुद्ध किया जाता है। आसवित जल को संग्रह करने तथा इधर उधर ले जाने के लिये शुद्ध टिन के पात्रों तथा पाइपों का प्रयोग होता है। इसके लिये काँच के पात्र सन्तोषजनक नहीं होते क्योंकि काँच के क्षारीय रचक धीरे धीरे जल में विलेय होते रहते हैं। अत्यन्त शुद्ध जल तैयार करने में संगलित सिलिका के बने आसवन-उपकरण एवं पात्रों को काम में लाया जाता है।

कार्बन डाइ ऑक्साइड ही ऐसी अशुद्धि है जिससे आसवित जल को नहीं बचाया जा सकता क्योंकि यह वायु से जल में सरलतापूर्वक विलयित हो जाती है।

जल से आयनिक अशुद्धियों का विलगाव

जल में से आयनिक अशुद्धियों को विलग करने की एक रोचक विधि है जो प्रभावशाली एवं सस्ती है। यह विधि है **भीम अणुओं** का प्रयोग—ये ऐसी आणविक संरचनायें हैं जो इतनी दीर्घ होती हैं कि इनसे दृश्य कण बन जाते हैं। ऐसे भीम अणु का उदाहरण हीरे का क्रिस्टल है (अध्याय 11)। कतिपय संकर अकार्बनिक क्रिस्टल, यथा **ज़ेयोलाइट** नामक खनिज, इस प्रकार के होते हैं। ये खनिज कठोर जल के 'मृदुकरण' में प्रयुक्त होते हैं। **कठोर जल** वह जल है जिसमें कैल्सियम, मैगनीशियम तथा लोह के आयन विद्यमान रहते हैं जो साधारण साबुन के साथ अवक्षेप बना देने के कारण अवांच्छनीय समझे जाते हैं। ज़ेयोलाइट इन आयनों को सोडियम आयन के द्वारा प्रतिस्थापित करके जल से विलग कर सकता है।

ज़ेयोलाइट एक ऐल्यूमिनोसिलिकेट है जिसका सूत्र $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ है (अध्याय 26)। इसका दृढ़ ढाँचा ऐल्यूमिनियम, सिलिकान तथा आक्सिजन परमाणुओं द्वारा गठित होता है जिसकी दीर्घायें षड्भुजाकार रूप प्रदान करती हैं और दीर्घाओं में सोडियम

चित्र 17.1 अम्लीय तथा समाधारीय समूहों से युक्त भीम अणुओं के उपयोग द्वारा जल से आयनों का विलगाव।

आयन स्थित रहते हैं। ये आयन स्वच्छन्दतापूर्वक गति कर सकते हैं अतः जब कठोर जल ज़ेयोलाइट के कणों के ऊपर से होकर बहता है तो कुछ सोडियम आयन दीर्घाओं में से निकलकर विलयन में मिल जाते हैं और उनके स्थान पर कैल्सियम, मैगनीशियम तथा लोह आयन स्थापित हो जाते हैं। इस प्रकार से जल की कठोरता दूर हो जाती है। सोडियम आयनों के प्रतिस्थापित हो जाने के पश्चात् ज़ेयोलाइट को संतृप्त लवण-जल के सम्पर्क में रखकर उसका पुनरुत्पादन (पुनर्जनन) किया जाता है। इससे प्रथम अभिक्रिया उलट जाती है और Ca^{++} तथा अन्य धनायनों को, जो ज़ेयोलाइट की दीर्घाओं में स्थापित हो चुके थे, उन्हें Na^{+} प्रतिस्थापित कर देता है।

इस प्रकार जो अभिक्रियायें घटित होती हैं उन्हें संकेतों द्वारा अंकित कर सकते हैं। यदि जेयोलाइट के ढाँचे के एक छोटे से भाग को जिसमें एक ऋण आवेश होता है, Z^{-} द्वारा प्रदर्शित करें तो जल में सोडियम आयन द्वारा कैल्सियम आयन का प्रतिस्थापन निम्न प्रकार लिखा जा सकता है* :

$$\underline{2Na^{+}Z^{-}} + Ca^{++} \rightarrow \underline{Ca^{++}(Z^{-})_2} + 2Na^{+} \qquad (1)$$

जब ज़ेयोलाइट में से होकर सान्द्र लवण विलयन (लवण-जल) प्रवाहित किया जाता है तो विपरीत अभिक्रिया होती है :

$$2Na^{+} + \underline{Ca^{++}(Z^{-})_2} \rightarrow \underline{2Na^{+}Z^{-}} + Ca^{++} \qquad (2)$$

यहाँ पर भीम अणुओं अर्थात् ऐल्यूमिनोसिलिकेट ढांचे की महत्ता का कारण यह है कि ये अणु जो बालू के बड़े कणों की भाँति दिखाई पड़ते हैं, जल के साथ बहते नहीं किन्तु जल के मृदुकरण-तालाब में रहे आते हैं।

इसी प्रकार की विधि द्वारा जो चित्र 17.1 में प्रदर्शित है, जल में से धनात्मक तथा ऋणात्मक दोनों ही प्रकार के आयन विलग किये जा सकते हैं। प्रथम तालाब, A, में वे कण होते हैं जो भीम कार्बनिक अणुओं से एक सरन्ध्र ढाँचे के रूप में जिसमें अम्लीय समूह संलग्न होते हैं बने होते हैं। चित्र में ये समूह कार्बोक्सिल समूहों,—COOH, के रूप में प्रदर्शित किये गये हैं।

```
        :Ö—H
        /
R—C
        \\
          O:
          ··
```

लवणों से युक्त विलयन जब तालाब B में होकर आगे बढ़ता है तो निम्न अभिक्रियायें होती हैं :—

$$\underline{RCOOH} + Na^{+} \rightarrow \underline{(RCOO^{-})\,Na^{+}} + H^{+}$$

$$\underline{2RCOOH} + Ca^{++} \rightarrow \underline{(RCOO^{-})_2Ca^{++}} + 2H^{+}$$

अर्थात् अम्लीय ढाँचे के द्वारा विलयन में से सोडियम आयन तथा कैल्सियम आयन विलग हो जाते हैं और विलयन में हाइड्रोजन आयन सम्मिलित हो जाते हैं। इस प्रकार यह विलयन

*सूत्र के नीचे रेखा खींचने से यह पता चलता है कि वह पदार्थ ठोस है।

एकलवण विलयन (Na^+, Cl^- इत्यादि) अम्लीय विलयन ($H^×$, Cl^- आदि) में परिवर्तित हो जाता है।

यह अम्ल तालाब B में से होकर आगे बढ़ता है, जिसमें भीम कार्बनिक अणुओं के कण भरे रहते हैं और जिनमें समाधारीय समूह संलग्न होते हैं। ये समूह **प्रतिस्थापित ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड** समूहों,* $(RNH_3^+)(OH^-)$ के रूप में प्रदर्शित किये गये हैं।

$$\left[\begin{array}{c} H \\ | \\ R—N—H \\ | \\ H \end{array}\right]^+ \quad \left[:\ddot{\underset{..}{O}}—H\right]^-$$

इन समूहों का हाइड्रोक्साइड आयन जल के हाइड्रोजन आयन से संयोग करके जल बनाता है :—

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$

तब ऋणात्मक आयन (ऋणआयन) रह जाते हैं जो ढाँचे के ऐमोनियम आयनों द्वारा बँध जाते हैं। जो अभिक्रियायें होती हैं वे ये हैं :

$$\underline{(RNH_3^+)(OH^-)} + Cl^- + H^+ \rightarrow \underline{(RNH_3^+)\,Cl^-} + H_2O$$

$$\underline{2(RNH_3^+)(OH^-)} + SO_4^{--} + 2H^+ \rightarrow \underline{(RNH_3^+)_2(SO_4^{--})} + 2H_2O$$

द्वितीय में, तालाब से बाहर आने वाले जल में व्यावहारिक रूप में कोई आयन नहीं रह जाते और इसे प्रयोगशाला तथा औद्योगिक विधियों में आसुत जल के स्थान पर प्रयुक्त किया जा सकता है।

प्रयोग में लाने के बाद तालाब A के भीम अणुओं को साधारण सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल डालकर पुनरुत्पादित किया जा सकता है :

$$\underline{2(RCOO^-)Na^+} + H_2SO_4 \rightarrow \underline{2RCOOH} + 2Na^+ + SO_4^{--}$$

और तालाब B के भीम अणुओं को सोडियम हाइड्रोक्साइड के साधारण सान्द्रित विलयन द्वारा पुनरुत्पादित किया जा सकता है :

$$\underline{(RNH_3^+)\,Cl^-} + OH^- \rightarrow \underline{(RNH_3^+)\,OH^-} + Cl^-$$

17–2 ल शातलिए का सिद्धान्त

ज़ेयोलाइट द्वारा जल के मृदुकरण तथा ज़ेयोलाइट के पुनरुत्पादन में जो अभिक्रियायें सम्पन्न होती हैं वे एक महत्वपूर्ण व्यापक सिद्धान्त, **ल शातलिए का सिद्धान्त**, का एक अच्छा उदाहरण प्रस्तुत करती हैं। यह सिद्धान्त जो फ्रांसीसी रसायनज्ञ हेनरी लुइस ल शातलिए (1850-1936 ई०) के नाम पर है निम्न प्रकार से व्यक्त किया जा सकता है :

"यदि साम्यावस्था के प्रारम्भ में किसी प्रणाली की अवस्थाओं को परिवर्तित कर दिया जाय तो यह साम्यावस्था ऐसी दिशा में विचलित होगी जिससे प्रारम्भिक अवस्थायें पुनः स्थापित हो जायें"

---

*ढांचे के एक अंश को R द्वारा प्रदर्शित किया गया है जो चित्र 17.1 में कार्बन परमाणु के रूप में है।

आइये कैल्सियम आयनों से युक्त कठोर जल को सोडियम-ज़ेयोलाइट के सम्पर्क में लाने पर होने वाली अभिक्रिया को दुहरावें। यह अभिक्रिया इस प्रकार है :

$$\underline{2Na^+Z^-} + Ca^{++} \rightarrow \underline{Ca^{++}(Z^-)_2} + 2Na^+$$

ज़ेयोलाइट में से होकर पर्याप्त जल प्रवाहित होने के अनन्तर सोडियम आयनों द्वारा कैल्सियम आयनों का प्रतिस्थापन और आगे नहीं हो पाता अर्थात् स्थायी दशा प्राप्त हो जाती है। स्थायी दशा के विद्यमान रहने का कारण यह हो सकता है कि विपरीत अभिक्रिया होने की भी सम्भावना रहती है :

$$2Na^+ + \underline{Ca^{++}(Z^-)_2} \rightarrow \underline{2Na^+Z^-} + Ca^{++}$$

जल में कुछ ही सोडियम आयनों की उपस्थिति से वे कैल्सियम ज़ेयोलाइट के साथ अभिक्रिया करके इस अभिक्रिया को सम्पन्न करा सकते हैं। स्थायी अवस्था तभी प्राप्त होती है जब जल एवं ज़ेयोलाइट दोनों में ही सोडियम आयन तथा कैल्सियम आयन की सान्द्रतायें ऐसी हों कि जिस वेग से कैल्सियम आयन सोडियम आयन को प्रतिस्थापित करें वह सोडियम आयन के द्वारा कैल्सियम के प्रतिस्थापन वेग के बिलकुल बराबर हो। इन दोनों वेगों की साम्यावस्था को एक ही समीकरण द्वारा, दोहरी तीरों से, व्यक्त किया जा सकता है :—

$$\underline{2Na^+Z^-} + Ca^{++} \rightleftharpoons \underline{Ca^+(Z_+^-)_2} + 2Na^+$$

अब यदि सोडियम आयन की अधिक मात्रा मिलाकर उच्च सान्द्रता (सान्द्र लवण विलयन डालकर) प्राप्त की जाय तो साम्यावस्था ल शातलिए के सिद्धान्त द्वारा व्यक्त दिशा में विचलित होगी अर्थात् ऐसी दिशा में जिससे विलयन में सोडियम आयन की सान्द्रता घट जाय। यह बाईं ओर की दिशा है। इस प्रकार से सोडियम ज़ेयोलाइट पुनरुत्पादित होता है।

कभी कभी ल शातलिए के सिद्धान्त को व्यवहृत करने से उपयोगी गुणात्मक निष्कर्ष निकाले जा सकते हैं। हम जिस उदाहरण की विवेचना कर रहे हैं उससे यह प्रदर्शित होता है कि कोई रासायनिक अभिक्रिया पहले एक ही दिशा में अग्रसर होती है किन्तु अभिक्रिया करने वाले पदार्थों में से एक या अधिक की सान्द्रता को परिवर्तित होने देने मात्र से ही वह विपरीत दिशा में अग्रसर होने लग सकती है।

17–3 जल के मृदुकरण की अन्य विधियाँ

कठोर जल को रासायनिक उपचार द्वारा भी मृदु बनाया जा सकता है। भीम कार्बनिक अणुओं (संश्लिष्ट रेज़िनों) द्वारा उपर्युक्त प्रकार से जल का आयन-विहीनीकरण ऐसे उद्योगों तक ही सीमित है जिनमें अत्यन्त शुद्ध जल की आवश्यकता होती है जैसे कि ओषधि पदार्थों के बनाने में। कभी कभी बड़े पैमाने पर ज़ेयोलाइट विधि का उपयोग पूरे शहर के जल को उपचारित करने के लिये किया जाता है किन्तु अधिकतर यह विधि व्यक्तिगत घरों या इमारतों में ही व्यवहृत की जाती है। सामान्यत: शहरों के लिए आवश्यक जल में रसायन मिला दिये जाते हैं और उसके पश्चात् अध:सदन होता है जिसमें जल को एक वृहत् आगार में भरा रहने दिया जाता है और फिर बालू के संस्तरों में से होकर छनने दिया जाता है। अध:सदन प्रक्रम के द्वारा जल में आलम्बित पदार्थ तथा डाले गये रसायनों के द्वारा उत्पन्न अवक्षिप्त पदार्थ एवं कतिपय सजीव सूक्ष्मजीवाणु पृथक् हो जाते हैं। छानने के उपरान्त बचे हुये जीवित सूक्ष्म जीवाणुओं को क्लोरीन, विरंजक चूर्ण, सोडियम हाइपोक्लोराइट या कैल्सियम हाइपोक्लोराइट अथवा ओज़ोन के द्वारा विनष्ट किया जा सकता है।

जल की कठोरता मुख्यतः कैल्सियम आयन, फेरस आयन (Fe^{++}) तथा मैगनीशियम आयन के कारण होती है; ये ही आयन साधारण साबुन के साथ अविलेय यौगिक बनाते हैं। सामान्यतः कठोरता को कैल्सियम कार्बोनेट के रूप में परिकलित करके अंश प्रति दस लाख अंश (p.p. m) के रूप में सूचित किया जाता है (कभी कभी ग्रेन प्रति गैलन के रूप में—1 ग्रेन प्रति गैलन = 17.1 अंश प्रति दस लाख अंश)। घरेलू कामों के लिये प्रति दस लाख अंशों में से 100 अंश से कम कठोरता वाला जल अच्छा होता है और प्रति दस लाख में 100 से 200 अंश तक कठोरता वाला जल मध्यम कोटि का होता है।

खड़िया-क्षेत्रों के भूमिगत जल में कैल्सियम आयन तथा हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन, HCO_3^-, की प्रचुर मात्रा होती है। यद्यपि कैल्सियम कार्बोनेट स्वयं अविलेय है किन्तु कैल्सियम हाइड्रोजन कार्बोनेट, $Ca(HCO_3)_2$ एक विलेय पदार्थ है। इस प्रकार के जल को (जिसे **अस्थायी कठोरता** युक्त बताते हैं) केवल उबाल कर के मृदु किया जाता है। ऐसा करने से अधिक कार्बन डाइ ऑक्साइड निकल जाती है और कैल्सियम कार्बोनेट अवक्षिप्त हो जाता है

$$Ca^{++} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$

किन्तु जल को मृदु करने की यह विधि शहर की जल संप्राप्ति (संभरण) के उपचार के लिये सस्ती नहीं हो सकती, क्योंकि ईंधन का मूल्य बहुत अधिक लग जाता है। ऐसी दशा में कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड, अर्थात् बुझा चूना, मिलाकर जल को मृदु किया जाता है :

$$Ca^{++} + 2HCO_3^- + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 \downarrow + 2H_2O$$

यदि हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन के बजाय विलयन में सल्फेट आयन या क्लोराइड आयन वर्तमान हों तो उबालने से जल की कठोरता में कोई प्रभाव नहीं पड़ता—तब यह कहा जाता है कि जल में **स्थायी कठोरता** है। स्थायी रूप से कठोर जल को सोडियम कार्बोनेट के उपचार द्वारा मृदु किया जा सकता है :—

$$Ca^{++} + CO_3^{--} \rightarrow CaCO_3 \downarrow$$

सोडियम कार्बोनेट के सोडियम आयन विलयन के रूप में पहले से ही वर्तमान सल्फेट या क्लोराइड आयनों के साथ जल में बच रहते हैं।

कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड अथवा सोडियम कार्बोनेट के प्रयोग द्वारा जल को मृदु बनाते समय इन पदार्थों को अधिक मात्रा में डाल दिया जाता है जिससे मैगनीशियम आयन मैगनीशियम हाइड्रॉक्साइड के रूप में तथा लोह फेरस हाइड्रॉक्साइड अथवा फेरिक हाइड्रॉक्साइड रूप में अवक्षिप्त हो जाते हैं। कभी कभी मृदुकारकों के अतिरिक्त स्कंदक के रूप में ऐल्यूमिनियम सल्फेट, फिटकिरी अथवा फेरिक सल्फेट की अल्प मात्रा मिला दी जाती है। ये पदार्थ क्षारीय अभिकर्मक के साथ ऐल्यूमिनियम हाइड्रॉक्साइड का ऊर्ण्य (गुच्छेदार) जिलेटिनी अवक्षेप बनाते हैं जो मृदुकरण अभिक्रियाओं के द्वारा उत्पन्न अवक्षेप को बन्दी बना करके उसके नीचे बैठ जाने में सहायता पहुँचाते हैं। यह जिलेटिनी अवक्षेप जल के रंजक द्रव्य एवं अन्य अशुद्धियों को भी अधिशोषित कर लेता है।*

---

*किसी ठोस पदार्थ की सतह (पृष्ठ) पर गैस अणुओं, द्रव या विलेय पदार्थ या कणों का आसंजन अधिशोषण कहलाता है। किसी ठोस या द्रव पदार्थ में अणुओं के स्वांगीकरण के साथ-साथ विलयन या यौगिक का निर्माण अवशोषण कहलाता है। कभी-कभी इन दोनों क्रियाओं को सम्मिलित करने के लिए "परिशोषण" शब्द का प्रयोग किया जाता है। हम यह कहते हैं कि तप्त काँच का बर्तन जलवाष्प के शीतल होने पर वायु में से उसे अधिशोषित करता है और जल के पतले स्तर से आच्छादित हो जाता है। सल्फ्यूरिक अम्ल के समान निर्जलीकारक जल को अवशोषित करके हाइड्रेट बनाता है।

भाप-बॉयलर में प्रयुक्त जल के बाष्पीकृत हो जाने पर कैल्सियम सल्फेट बच रहता है जिसके कारण उसमें पपड़ियाँ पड़ जाती हैं। इससे बचने के लिए बॉयलर के जल को सोडियम जाता कार्बोनेट से अभिकृत किया जाता है जिससे कैल्सियम कार्बोनेट कीच के रूप में अवक्षिप्त हो है और कैल्सियम सल्फेट की पपड़ी नहीं बन पाती। कभी कभी ट्राइ सोडियम फास्फेट, Na_3PO_4, भी प्रयुक्त किया जाता है जिससे कैल्सियम का अवक्षेपण हाइड्रोक्सि एपेटाइट $Ca_5(PO_4)_3OH$ के कीच के रूप में हो जाता है। प्रत्येक दशा में समय-समय पर बॉयलर से इस कीच को निकाल लिया जाता है।

17–4 जल का आयनिक वियोजन

किसी अम्लीय विलयन में हाइड्रोजन आयन, H^+ (वास्तव में हाइड्रोनियम आयन, H_3O^+) होते हैं और समाधारीय विलयन में हाइड्रोक्साइड आयन, OH^- । बहुत वर्ष पूर्व रसायनज्ञों ने एक प्रश्न उठाया और उसका उत्तर भी दिया। यह प्रश्न था, "क्या ये आयन विशुद्ध उदासीन जल में वर्तमान हैं? इसका उत्तर यह है कि वे समान किन्तु अत्यल्प सान्द्रता में वर्तमान रहते हैं ।

विशुद्ध जल में हाइड्रोजन आयनों की सान्द्रता 1×10^{-7} मोल प्रति लिटर है और हाइड्रोक्साइड आयनों की सान्द्रता भी यही है। ये आयन जल के वियोजन द्वारा उत्पन्न होते हैं :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

यदि शुद्ध जल में अल्प मात्रा में अम्ल मिला दिया जाय तो हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता बढ़ जाती है फलतः हाइड्रोक्साइड आयन की सान्द्रता घटती जाती है **किन्तु शून्य नहीं होती**। अम्लीय विलयनों में हाइड्रोजन आयन का सान्द्रण अधिक होता है और हाइड्रोक्साइड आयन का अत्यल्प।

17–5 जल के भौतिक गुणधर्म

जल एक स्वच्छ पारदर्शक द्रव है जो पतले परतों में रंगविहीन दिखाई देता है। जल की मोटी परतों का रंग नीला हरा होता है।

जल के भौतिक गुणधर्मों द्वारा अनेक भौतिक स्थिरांकों एवं इकाइयों की परिभाषा की जाती है। जल का हिमांक (1वायु० दाब पर वायु से संतृप्त) 0^0 से० मान लिया गया है और इसका क्वथनांक 1 वायु० पर 100^0 से० है। मीटरी पद्धति में आयतन की इकाई इस प्रकार चुनी गई है कि 3.98^0 से० (उच्चतम घनत्व पर ताप) पर 1 मिली० जल का भार 1.00000 ग्राम है। इसी प्रकार का सम्बन्ध अंग्रेजी प्रणाली में है—1 घन फुट जल का भार लगभग 1000 औंस है। ऊर्जा की इकाई, कैलारी, को जल के अनुसार परिभाषित किया जाता है (अनुभाग 1.6)।

ताप में ह्रास के साथ ही अधिकांश पदार्थों का आयतन घटता है अतः घनत्व बढ़ जाता है। जल का यह असामान्य गुण है कि एक विशिष्ट ताप पर इसका उच्चतम घनत्व होता है। यह ताप 3.98^0 से० है। इस ताप से नीचे ठंडा करने पर जल का आयतन कुछ-कुछ बढ़ जाता है (चित्र 17.2)।

इसी प्रकार की घटना है जल के हिमीकरण पर उसके आयतन में वृद्धि का होना। ये गुणधर्म इस अध्याय के अन्तिम अनुभाग में वर्णित हैं।

308

चित्र 17.2 बर्फ तथा जल के आयतन की ताप निर्भरता।

17–6 पदार्थों के गलनांक एवं क्वथनांक

सभी अणुओं में परस्पर क्षीण आकर्षण होता है। यह आकर्षण, जिसे **इलेक्ट्रानीय वान डर वाल्स आकर्षण** कहते हैं, अणुओं के इलेक्ट्रानों एवं नाभिकों की पारस्परिक अन्तरा क्रिया के परिणामस्वरूप होता है। इसका उद्भव एक अणु के नाभिकों द्वारा दूसरे के इलेक्ट्रानों के स्थिर वैद्युत आकर्षण से होता है जिसकी पूर्ति अधिकांशतः, किन्तु पूर्णतः नहीं, इलेक्ट्रानों द्वारा इलेक्ट्रानों के प्रतिकर्षण एवं नाभिकों के द्वारा नाभिकों के प्रतिकर्षण से हो जाती है। वान डर वाल्स आकर्षण तभी सार्थक होता है जब अणु अत्यन्त निकट होते हैं—प्रायः एक दूसरे के सम्पर्क में होते हैं। कम दूरियों पर (उदाहरणार्थ आर्गन में लगभग 4 A°) आकर्षण बल अणुओं के वाह्य इलेक्ट्रान कोशों के अन्तर्भेदन से अन्य प्रत्याकर्षण बल के द्वारा सन्तुलित हो जाता है (चित्र 17.3)।

इलेक्ट्रानीय वान डर वाल्स आकर्षण के इन्हीं अन्तराणुक बलों के कारण अत्यन्त निम्न तापों पर उत्तम गैसें, हैलोजेन इत्यादि पदार्थ द्रवों के रूप में संघनित होते और ठोसों के रूप में जमते हैं। क्वथनांक उस आणविक प्रक्षोभ की मात्रा की माप है जो वान डर वाल्स आकर्षण बलों पर विजय प्राप्त करने के लिये आवश्यक होती है। अतः यह इन बलों के परिमाण का द्योतक (सूचक) है। सामान्य रूप से :

प्रत्येक अणु में इलेक्ट्रानों की संख्या में वृद्धि के साथ ही अणुओं के मध्य इलेक्ट्रानीय वान डर वाल्स आकर्षण में वृद्धि होती है। मोटे तौर पर अणु भार किसी अणु में इलेक्ट्रानों की संख्या के समानुपाती होता है, सामान्यतः इलेक्ट्रानों की संख्या के दो गुना, अतः वान

वाह्य इलेक्ट्रान कोशों के अन्तर्प्रवेश के कारण जन्य प्रतिकर्षण
बलों द्वारा सन्तुलित वानडर वाल्स आकर्षण

चित्र 17.3 आर्गन के एक परमाणुक अणुओं में इलेक्ट्रान वितरण को दृष्टि में रखते हुए वान डर वाल्स आकर्षण तथा प्रतिकर्षण को चित्रित करने वाला आरेख।

चित्र 17.4 आणुक जटिलता में वृद्धि के साथ क्वथनांक के बढ़ने को अंकित करने वाला आरेख ।

डर वाल्स आकर्षण अणुभार की वृद्धि के साथ साथ बढ़ता है। **भारी अणु हल्के अणुओं की अपेक्षा दढ़तापूर्वक एक दूसरे को आकर्षित करते हैं अतः सामान्य आणविक पदार्थ जिनके अणुभार उच्च होते हैं, उनके क्वथनांक उच्च होते हैं और न्यून अणु भार वाले पदार्थों के क्वाथनांक भी निम्न होते हैं।**

इस व्यापकीकरण का संकेत चित्र 17.4 में है जिसमें कतिपय आणविक पदार्थों के क्वथनांक प्रदर्शित किये गये हैं। He, Ne, A, Kr, Xe, Rn तथा H_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2 जैसे क्रम में क्वथनांकों की स्थिर वृद्धि चमत्कारी है।

अणु में परमाणुओं की संख्या में वृद्धि के कारण इसी प्रकार का प्रभाव निम्न क्रमों में देखा जा सकता है :—

	A	Cl_2	P_4	S_8		
क्वथनांक	−185.7°	−34.6°	280°	444.6° से०		
	Ne	F_2	CF_4	SF_6	IF_7	Os F_8
क्वथनांक	−245.9°	−187°	−161.4°	−62°	4.5°	47.5° से०

बन्ध प्रकार एवं परमाणु व्यवस्था

कभी कभी यह विचार प्रस्तुत किया जाता है कि सम्बद्ध यौगिकों की किसी श्रेणी में गलनांकों या क्वथनांकों के आकस्मिक परिवर्तनों को बन्धन के प्रकार में परिवर्तन का प्रमाण

माना जा सकता है। उदाहरणार्थ, द्वितीय आवर्त के तत्वों के फ्लुओराइडों के गलनांक एवं क्वथनांक निम्न प्रकार हैं :—

	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4*	PF_5	SF_6*	
गलनांक	980°	1400°	1040°	−77°	−83°	−55°	से०
क्वथनांक	1700°	2240°	—	−96°	−75°	−64°	से०

चित्र 17.5 सिलिकान टेट्राफ्लुओराइड, फास्फोरस पेंटाफ्लुओराइड तथा सल्फर हेक्साफ्लुओराइड नामक तीन अत्यन्त बाष्पशील पदार्थों के अणु।

*ध्यान रहे कि सिलिकान टेट्राफ्लुओराइड तथा सल्फर हेक्साफ्लुओराइड में अध्याय 7 में वर्णित कार्बन डाइ आक्साइड की ही भांति 2 वायु० दाब पर बिना पिघले ऊर्ध्वपातन करने का विशिष्ट गुण है। यहाँ पर इन दोनों पदार्थों के क्वथनांकों के रूप में अंकित ताप, वास्तव में, उनका ऊर्ध्वपातन अंक है, जब क्रिस्टलों का वाष्प दाब 1 वायुमण्डल के बराबर हो जाता है।

चित्र 17.6 मैगनीशियम फ्लुओराइड की संरचना। इस पदार्थ के गलनांक एवं क्वथनांक अत्यन्त उच्च हैं।

ऐल्यूमिनियम ट्राइफ्लुओराइड एवं सिलिकान टेट्राफ्लुओराइड के मध्य जो महान अन्तर दिखता है वह बन्ध-प्रकार में किसी बड़े परिवर्तन के कारण नहीं हैं—प्रत्येक दशा में **इन** बन्धों का स्वभाव अति आयनिक बन्ध M^+F^- तथा सामान्य सहसंयोजक बन्ध $M : \ddot{F} :$ के मध्य होता है—बल्कि **परमाणु व्यवस्था में परिवर्तन** के कारण ही है। सरलतापूर्वक बाष्पशील तीनों पदार्थ विविक्त अणुओं के रूप में, SiF_4, PF_5 तथा SF_6 (बिना द्विध्रुव घूर्ण के), द्रव, क्रिस्टलीय तथा गैसीय अवस्था में पाये जाते हैं (चित्र 17.5)। संगलन अथवा बाष्पन के लिए आवश्यक ऊष्मीय उत्तेजना उतनी ही होती है जो क्षीण अन्तराणुक बलों का नियमन करने के लिए आवश्यक होती है और अणु के अन्तर्गत अन्तराणुक बन्धों की शक्ति अथवा प्रकृति से यह सर्वथा स्वतन्त्र होती है। दूसरी ओर, शेष तीन पदार्थ क्रिस्टलीय अवस्था में भीम अणु के रूप में रहते हैं जिनमें पार्श्वस्थ आयनों के मध्य शक्तिशाली बन्ध होते हैं जो पूरे क्रिस्टल को बाँधे रहते हैं (चित्र 4.6 में NaF, सोडियम क्लोराइड व्यवस्था, चित्र 17.6 में MgF_2)। ऐसे क्रिस्टल को पिघलाने के लिए इनमें से कुछ शक्तिशाली बन्धों को छिन्न करना होगा और उबालने के लिए तो और अधिक बन्धों को छिन्न करना होगा। यही कारण है कि इनके गलनांक तथा क्वथनांक उच्च हैं।

चरम दशा वह है जिसमें समग्र क्रिस्टल अत्यन्त बलशाली सहसंयोजक बन्धों द्वारा बँधा रहता है। यह हीरे में सत्य ठहरती है जिसका गलनांक 3500° से अधिक और क्वथनांक 4200° से० है।

17–7 जल के असामान्य गुणधर्मों का कारण–हाइड्रोजन बन्ध

जल के उपर्युक्त असामान्य गुणधर्मों का कारण है इसके अणुओं में एक दूसरे को बलपूर्वक आकर्षित करने की क्षमता का होना। यह शक्ति संरचनात्मक विशिष्टता के कारण समन्वित है, जिसे **हाइड्रोजन बन्ध** कहते हैं।

हाइड्रोजन क्लोराइड, जल तथा ऐमोनिया के अपसामान्य गलनांक एवं क्वथनांक

चित्र 17.7 में कतिपय अधात्विक तत्वों के हाइड्राइडों के गलनांक एवं क्वथनांक

चित्र 17.7 अधात्विक तत्वों के हाइड्राइडों के गलनांक तथा क्वथनांक जिनसे यह दर्शित होता है कि हाइड्रोजन बन्ध निर्माण के कारण हाइड्रोजन फ्लुओराइड, जल तथा ऐमोनिया के मान अपसामान्य रूप से उच्च हैं।

प्रदर्शित हैं। सगोत्रियों की किसी श्रेणी में CH_4, SiH_4, GeH_4 तथा SnH_4 क्रम के लिए ये परिवर्तन सामान्य हैं किन्तु अन्य क्रमों के लिए अपसामान्य। H_2Te, H_2Se तथा H_2S के बिन्दुओं से खींचे गये वक्र में आशा के अनुरूप प्रवृत्ति प्रदर्शित होती है किन्तु वहिर्वेशन के द्वारा जल के गलनांक तथा क्वथनांक के मान क्रमशः -100^0 से० तथा -80^0 से० प्राप्त होते हैं। यदि यह मान लिया जाय कि जल सामान्य पदार्थ है तो अनुमानित मान की अपेक्षा गलनांक का दृश्य मान 100^0 अधिक और क्वथनांक का 180^0 अधिक प्राप्त होता है। हाइड्रोजन फ्लुओराइड तथा ऐमोनिया भी इसी प्रकार के, किन्तु इससे कम, विचलन प्रदर्शित करते हैं।

हाइड्रोजन बन्धकी प्रकृति : हाइड्रोजन आयन एक नाभिक मात्र होता है जिसमें +1 आवेश रहता है। यदि हाइड्रोजन फ्लुओराइड, HF, की संरचना अति आयनिक हो तो इसे चित्र 17.8 के A की भाँति प्रदर्शित किया जा सकता है। ऐसी दशा में हाइड्रोजन आयन का धनात्मकआवेश किसी ऋणआयन को अत्यन्त तीव्रता से आकर्षित

चित्र 17.8 हाइड्रोजन फ्लुओराइड अणु (A) तथा एक हाइड्रोजन बन्ध युक्त हाइड्रोजन डाइफ्लुओराइड अणु (B) ।

करेगा। उदाहरणार्थ, फ्लुओराइड आयन को आकृष्ट करके $[F^-H^+F^-]^-$ अथवा $[HF_2]$ आयन निर्मित करेगा जिसे B में प्रदर्शित किया गया है। वास्तव में यही होता है और स्थायी आयन HF_2^- जिसे **हाइड्रोजन बाइफ्लुओराइड** आयन कहते हैं फ्लुओराइड के अम्लीय विलयनों एवं पोटैसियम हाइड्रोजन बाइफ्लुओराइड, KHF_2,, जैसे लवणों में प्रचुर सान्द्रता में पाये जाते हैं। इस संकर आयन को बाँध कर रखने वाला बन्ध **हाइड्रोजन बन्ध** कहलाता है जो साधारण आयनिक या सहसंयोजक बंध से क्षीण किन्तु अन्तराणुक आकर्षण के सामान्य वान डर वाल्स बलों से शक्तिशाली होता है।

H_2F_2 H_3F_3 H_4F_4

यह या यह

H_5F_5

H_6F_6

चित्र 17.9 हाइड्रोजन फ्लुओराइड के कतिपय बहुलक।

हाइड्रोजन फ्लुओराइड अणुओं के मध्य भी हाइड्रोजन बन्ध बनते हैं जिसके कारण यह H_2F_2, H_3F_3, H_4F_4, H_5F_5 तथा H_6F_6 इन गैसीय पदार्थों की अणुक प्रजातियों में बहुत कुछ बहुलीकृत हो जाता है (चित्र 17.9)।

हाइड्रोजन बन्ध में जो दो विद्युत् ऋणात्मक परमाणु परस्पर बँधे रहते हैं, हाइड्रोजन

चित्र 17.10 बर्फ के क्रिस्टल का एक लघु अंश। जो अणु ऊपर अंकित हैं उनके आकार सन्निकटतः ठीक-ठीक हैं (अन्तराणुक दूरियों के सापेक्ष)। बर्फ का निम्न घनत्व प्रदान करने वाले हाइड्रोजन बन्धों एवं खुली संरचना पर ध्यान दें। नीचे प्रदर्शित अणुओं को आरेख रूप में छोटे-छोटे गोलों द्वारा आक्सिजन परमाणुओं को उससे भी और छोटे गोलों द्वारा हाइड्रोजन परमाणुओं के रूप में अंकित किया गया है।

परमाणु उनमें से एक परमाणु के साथ अन्यों की अपेक्षा अधिक दृढ़तापूर्वक संलग्न होता है।* द्विलक हाइड्रोजन फ्लुओराइड की संरचना को हम निम्न सूत्र द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं :

$$F^{-}—H^{+}- - - - F^{-}—H^{+}$$

जिसमें पड़ी रेखायें हाइड्रोजन बन्ध प्रदर्शित करती हैं।

हाइड्रोजन बन्ध की उत्पत्ति स्थिरवैद्युत है अतः केवल अत्यन्त विद्युत् ऋणात्मक परमाणु—फ्लुओरीन, आक्सिजन, नाइट्रोजन—इन बन्धों को निर्मित करते हैं। सामान्यतः आकृष्ट परमाणु का एक असहचरित इलेक्ट्रान-युग्म आकर्षक हाइड्रोजन आयन के बिल्कुल समीप पहुँच पाता है। हाइड्रोजन बन्ध निर्माण के लिए जल विशेष रूप से उपयुक्त है क्योंकि इसके प्रत्येक अणु में दो संलग्न परमाणु और दो असहचरित इलेक्ट्रान-युग्म रहते हैं जिससे यह चार हाइड्रोजन बन्ध निर्मित कर सकता है। सहचरित तथा असहचरित इलेक्ट्रान-युग्मों की चतुष्फलकीय व्यवस्था के कारण ये चारों बन्ध चतुष्फलक की चारों दिशाओं की ओर त्रिविम में विस्तृत हो जाते हैं जिससे हिम की अभिलाक्षणिक क्रिस्टल संरचना का जन्म होता है (चित्र 17.10)। यह संरचना जिसमें प्रत्येक अणु केवल चार निकटवर्ती पड़ोसियों के द्वारा घिरे होते हैं, अत्यन्त खुली संरचा है। फलतः हिम का घनत्व अपसामान्य रूप से निम्न होता है। जब हिम पिघलती है तो यह चतुष्फलकीय संरचना आंशिक रूप से नष्ट हो जाती है और जल के अणु परस्पर अधिक निकट आ जाते हैं जिससे जल का घनत्व हिम की अपेक्षा अधिक हो जाता है। किन्तु फिर भी अनेक हाइड्रोजन बन्ध शेष रह जाते हैं और हिमांक पर खुली चतुष्फलकीय संरचना वाले अणुओं के समुच्चय जल में तब भी विद्यमान रहते हैं। ताप में वृद्धि होने के साथ ही इनमें से कुछ समुच्चय छिन्न हो जाते हैं जिससे द्रव के घनत्व में और वृद्धि होती है। 4° से० पर ही आणविक उत्तेजना में वृद्धि के कारण सामान्य प्रसरण इस प्रभाव पर विजय प्राप्त कर लेता है और ताप की वृद्धि के साथ जल के घनत्व में कमी अने लगती है।

17-8 विद्युत्अपघटनी विलायक के रूप में जल का महत्व

अधिकांश विलायकों में लवण अविलेय होते हैं। सामान्यतः ग्रीज़, रबर, कार्बनिक पदार्थों के लिये गैसोलीन, बेंजीन, कार्बन डाइ सल्फाइड, कार्बन टेट्राक्लोराइड, ऐलकोहल, ईथर जैसे पदार्थ "अच्छे विलायक" हैं किन्तु ये लवणों को विलयित नहीं करते।

लवणों को विलयित करने में जल इतना प्रभावशाली इसीलिए है कि इसका परावैद्युत स्थिरांक अत्यन्त उच्च है और इसके अणु अन्य आयनों के साथ संयोग करके जलयोजित आयन बनाते हैं। ये दोनों गुणधर्म जल अणु के **वृहद् विद्युत द्विध्रुव आघूर्ण** के कारण होते हैं।

जल अणु में पर्याप्त आयनिक गुण होता है। हम इसे एक आक्सिजन आयन O^{--} मान सकते हैं (यद्यपि यह बहुत कुछ आदर्श रूप जैसा प्रदान करना होगा) जिसके पृष्ठ के निकट दो हाइड्रोजन आयन, H^{+}, संलग्न रहते हैं। ये हाइड्रोजन आयन आक्सिजन नाभिक से 0.96A° की दूरी पर होते हैं और आक्सिजन परमाणु के एक ही ओर रहते हैं जिससे H—O—H के बीच 105° का कोण होता है। इस प्रकार से अणु के ही अन्तर्गत धनावेश एवं ऋणावेश में पार्थक्य होता है जिससे अणु में धनावेश का केन्द्र ऋणावेश के केन्द्र के एक ही ओर रहता है। इस प्रकार से पृथक्कृत धनात्मक एवं ऋणात्मक आवेश के संयोजन **को विद्युत द्विध्रुव आघूर्ण** (चित्र 17.11) कहते हैं।

उच्च परावैद्युत स्थिरांक का प्रभाव : किसी विद्युत् क्षेत्र में, जैसे कि धारित्र की स्थिर वैद्युततः आवेशित पट्टिकाओं के मध्य, जल के अणु स्वयमेव इस

*KHF_2 तथा अन्य कतिपय अपवादस्वरूप पदार्थों में हाइड्रोजन परमाणु हाइड्रोजन-बन्धित परमाणुओं के मध्य स्थित होता है।

किसी धारित्र की पट्टिकाओं में एक निश्चित मात्रा का विद्युत् आवेश स्थापित करने के लिये आवश्यक वोल्टता धारित्र पट्टिकाओं के चारों ओर के माध्यम के परावैद्युत स्थिरांक का व्युत्क्रमानुपाती होती है। कमरे के ताप (18 से०) पर जल का परावैद्युत स्थिरांक 81 होता है अतः 1 वोल्ट विद्युत् विभव द्वारा जल में किसी धारित्र को उसी हद तक आवेशित किया जा सकता है जितना कि निर्वात (परावैद्युत स्थिरांक =1) या वायु (परावैद्युत स्थिरांक 1.0006) में 81 वोल्ट द्वारा।

विद्युत् आवेशों की आकर्षण या प्रतिकर्षण शक्ति आवेशों के आसपास के माध्यम के परावैद्युत स्थिरांक की व्युत्क्रमानुपाती होती है। इसका अर्थ यह हुआ कि दो विपरीत विद्युत् आवेश जल में एक दूसरे को वायु (**निर्वात**) की अपेक्षा केवल $\frac{1}{81}$ शक्ति से आकर्षित करते हैं। यह स्पष्ट है कि सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल को जल में डालने पर वायु में रखे क्रिस्टल की अपेक्षा उसके आयन अधिक सुगमतापूर्वक क्रिस्टल में से वियोजित होंगे क्योंकि वायु की अपेक्षा जलीय विलयन में से आयन को क्रिस्टल पृष्ठ पर पुनः लाने वाला स्थिरवैद्युत बल $\frac{1}{81}$ ही शक्तिशाली है। तदनुसार कोई आश्चर्य की बात नहीं कि कमरे के ताप पर लवण क्रिस्टल में आयन की ऊष्मीय उत्तेजना इतनी अधिक नहीं हो पाती कि आयन वियोजित होकर वायु में चले जायँ किन्तु वह उस अपेक्षतया क्षीण आकर्षण को परास्त करने के लिये पर्याप्त होती है जब क्रिस्टल जल द्वारा घिरा रहता है जिसके कारण अनेक आयन वियोजित होकर जलीय विलयन में मिलते रहते हैं।

आयन का जलयोजन

इसी से सम्बन्धित प्रभाव, जो विलयित आयनों को स्थायित्व प्रदान करता है, आयनों का हाइड्रेट-निर्माण है। प्रत्येक ऋणआयन पार्श्ववर्ती जल अणुओं के धनात्मक सिरों को आकर्षित करता है और अपने साथ कई जल अणुओं को संलग्न कर लेता है। वे धनायन, जो सामान्यतः ऋणआयनों से लघु होते हैं, इस प्रभाव को और प्रखरता के साथ प्रदर्शित करते हैं। प्रत्येक धनात्मक आयन जल अणुओं के ऋणात्मक सिरों को आकृष्ट करके अपने साथ कई अणुओं को बन्धित कर लेता है और हाइड्रेट का निर्माण करता है जो अत्यधिक स्थायी हो सकता है। इस प्रसंग में द्विधनात्मक एवं त्रिधनात्मक धनायन विशेष रूप से उल्लेखनीय हैं।

किसी धनायन से संलग्न जल अणुओं की संख्या अर्थात् इसकी **लिगैण्डता,*** को धनायन के आकार द्वारा निश्चित किया जाता है। Be^{++} जैसा धनायन टेट्राहाइड्रेट,** $Be(OH_2)_4^{++}$ बनाता है। इससे कुछ बड़ा आयन, जैसे कि Mg^{++} या Al^{+++} हेक्साहाइड्रेट $Mg(OH_2)_6^{++}$ या $Al(OH_2)_6^{+++}$ बनाता है (चित्र 17.13)।

धनायनों एवं जल अणुओं के बीच के बल इतने शक्तिशाली होते हैं कि प्रायः ये आयन क्रिस्टल में जल अणुओं का एक स्तर धारण किये रहते हैं। यह जल **क्रिस्टलन जल** कहलाता है। यह प्रभाव एक-धनात्मक आयनों की अपेक्षा द्विधनात्मक एवं त्रिधनात्मक आयनों में अधिक स्पष्ट होता है। विभिन्न लवणों में, जिनमें $BeCO_3 \cdot 4H_2O$, $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ तथा $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ सम्मिलित हैं तथा विलयन में भी निश्चित रूप से चतुष्फलकीय संकर, $Be(H_2O)_4^{++}$

*लिगैण्डता को पहले उपसंयोजकता संख्या कहते थे।

**यह सूचित करने के लिए कि जल अणु का आक्सिजन परमाणु धातु आयन के निकट है और हाइड्रोजन परमाणु दूर हैं, इन सूत्रों में जल को H_2O के रूप में न लिखकर OH_2 लिखते हैं। सामान्यतः जो सूत्र लिखे जाते हैं वे हैं - $Be(H_2O)_4^{++}$ इत्यादि।

चित्र 16.3 फास्फोरस के आक्साइडों के अणु ।

डाइफास्फोरस ट्राइ आक्साइड P_2O_3 या P_4O_6 (चित्र 16.3)। इसे फास्फोरस को सीमित वायु की उपस्थिति में जलाकर पेंटाआक्साइड के साथ-साथ प्राप्त किया जाता है। यह पेंटाऑक्साइड की अपेक्षा अधिक बाष्पशील है (P_4O_6 का गलनांक 22.5° से०, क्वथनांक 173.1° से०, P_4O_{10} 250° पर ऊर्ध्वपातित होता है) और उपकरण में से वायु को निष्कासित करके इसे आसवन द्वारा परिष्कृत किया जा सकता है।

16-6 फास्फोरिक अम्ल

विशुद्ध फास्फोरिक अम्ल (जिसे आर्थोफास्फोरिक अम्ल भी कहते हैं) एक प्रस्वेद्य क्रिस्टलीय पदार्थ है जिसका गलनांक 42° से० है। व्यापारिक फास्फोरिक अम्ल श्यान द्रव के रूप में होता है। डाइ फास्फोरस पेंटाआक्साइड को जल में विलयित करके इसे बनाया जाता है।

फास्फोरिक अम्ल एक क्षीण (तनु) अम्ल है। यह एक स्थायी पदार्थ है, इसमें प्रभावशाली आक्सीकरण शक्ति नहीं होती।

आर्थोफास्फोरिक अम्ल के एक, दो तथा तीन हाइड्रोजन परमाणुओं को धातु द्वारा प्रतिस्थापित करने से तीन प्रकार के लवण प्राप्त होते हैं। ये लवण फास्फोरिक अम्ल तथा धातु हाइड्रोक्साइड अथवा कार्बोनेट को समुचित अनुपात में मिश्रित करके प्राप्त किये जाते हैं। सोडियम डाइ हाइड्रोजन फास्फेट NaH_2PO_4 की अभिक्रिया अत्यन्त क्षीण आम्लिक होती है। यह बेकिंग चूर्ण में (सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट के साथ) तथा बॉयलर के

जल को उपचारित करने में जिससे पपड़ी न पड़े, प्रयुक्त होता है। डाइसोडियम हाइड्रोजन फास्फट Na_2HPO_4 कुछ कुछ समाधारीय होता है। ट्राइ सोडियम फास्फेट, Na_3PO_4 अत्यन्त समाधारीय होता है। यह अपमार्जक (लकड़ी की चीजों आदि को साफ करने के लिये) के रूप में तथा बॉयलर के जल के उपचार में प्रयुक्त होता है।

सभी फास्फेट अत्यन्त उपयोगी उर्वरक होते हैं। फास्फेट शैल (ट्राइकैल्सियम फास्फेट, $Ca_3(PO_4)_2$ तथा हाइड्रोक्सि एपेटाइट) स्वयं अत्यल्प विलयशील होने के कारण पौधों के लिए फास्फोरस का उपयोगी स्रोत सिद्ध नहीं हो सकता। फलत: इसे अधिक विलेय कैल्सियम डाइहाइड्रोजन फास्फेट $Ca(H_2PO_4)_2$ में परिणत कर दिया जाता है। यह क्रिया सल्फ्यूरिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा सम्पन्न की जाती है :—

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$

इसमें पर्याप्त जल छोड़ा जाता है जिससे कैल्सियम सल्फेट का द्विहाइड्रेट यानी जिप्सम बन जाय। जिप्सम तथा कैल्सियम डाइहाइड्रोजन फास्फेट के मिश्रण को 'चूने के सुपरफास्फेट" के रूप में बेंचा जाता है। कभी कभी फास्फेट शैल को फास्फोरिक अम्ल से उपचारित किया जाता है।

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$$

इस पदार्थ में "सुपरफास्फेट" की अपेक्षा अधिक फास्फोरस होता है। इसे "त्रिगुण फास्फेट" कहते हैं। प्रतिवर्ष 1 करोड़ टन से भी अधिक फास्फेट शैल फास्फेटीय उर्वरकों में परिणत होता है।

संघनित फास्फोरिक अम्ल: फास्फोरिक अम्ल में **संघनन** प्रक्रम सुगमता से होता है। संघनन वह अभिक्रिया है जिसमें दो या अधिक अणु मिलकर एक बड़े अणु को जन्म देते हैं और या तो अन्य कोई अभिक्रियाफल नहीं बनता (तब ऐसे संघनन को **बहुलकीकरण** भी कहते हैं) अथवा छोटे अणु विलग हो जाते हैं जैसे कि जल। फास्फोरिक अम्ल के दो अणुओं का संघनन दो हाइड्रोक्सिल समूहों : $\ddot{O}$—H की अभिक्रिया द्वारा होता है जिसमें जल और एक आक्सिजन परमाणु, जो एकाकी बन्धों द्वारा दो फास्फोरस परमाणुओं से जुड़ा होता है, बनते हैं।

जब आर्थोफास्फोरिक अम्ल को गरम किया जाता है तो यह जल को त्याग कर **डाइफास्फोरिक अम्ल** अथवा **पाइरोफास्फोरिक अम्ल**, $H_4P_2O_7$ में संघनित हो जाता है :

$$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4P_2O_7 + H_2O\uparrow$$

(पाइरोफास्फोरिक अम्ल नाम ही अधिक प्रचलित है)। यह अम्ल एक श्वेत क्रिस्टलीय पदार्थ है जिसका गलनांक 61° से० है। इसके लवण अम्ल के उदासीनीकरण द्वारा अथवा हाइड्रोजन आर्थोफास्फेटों या धातुओं के आमोनियम आर्थोफास्फेटों को गरम करके प्राप्त किये जाते हैं। मैगनीशियम पाइरोफास्फेट, $Mg_2P_2O_7$ को इस उपयोगी विधि द्वारा प्राप्त करके मैगनीशियम अथवा आर्थोफास्फेट के मात्रात्मक विश्लेषण में प्रयुक्त किया जाता है। जिस विलयन में आर्थोफास्फेट हो, उसमें मैगनीशियम क्लोराइड (या सल्फेट), ऐमोनियम क्लोराइड तथा ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड विलयन मिला दिये जाते हैं। धीरे धीरे अत्यल्प विलेय मैगनीशियम ऐमोनियम फास्फट $Mg\,NH_4PO_4.\,6H_2O$ अवक्षिप्त हो जाता है। इस अवक्षेप को तनु ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड विलयन से धोते हैं, और सुखाकर धूमिल रक्त उष्णता के ऊपर गरम करके मैगनीशियम पाइरोफास्फेट प्राप्त करते हैं जिसे तौल लिया जाता है।

$$2MgNH_4PO_4.6H_2O \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + 13H_2O$$

इससे भी बड़े संघनित फास्फोरिक अम्ल प्राप्त हैं, यथा ट्राइफास्फोरिक अम्ल, $H_5P_3O_{10}$। ट्राइफास्फेटों, पाइरोफास्फेटों तथा फास्फेटों का अन्तरापरिवर्तन अनेक शारी-

रिक प्रक्रमों में अत्यन्त महत्वपूर्ण है जिनमें शर्करा का अवशोषण एवं उपापचयन सम्मिलित हैं। ये अभिक्रियायें विशिष्ट किण्वजों (अध्याय 31) के प्रभाव से शरीर के ताप पर ही घटित होती हैं।

संघनित फास्फोरिक अम्लों का एक महत्वपूर्ण वर्ग वह है जिसमें प्रत्येक फास्फेट चतुष्फलक आक्सिजन परमाणुओं द्वारा दो अन्य चतुष्फलकों से बँधा हुआ होता है। इन अम्लों का संघटन $(HPO_3)^x$ है जिसमें $x = 3,4,5,6..$ होता है। इन्हें **मेटाफास्फोरिक अम्ल** कहते हैं। इनमें **टेट्रामेटाफास्फोरिक अम्ल** तथा **हेक्सामेटाफास्फोरिक अम्ल** सम्मिलित हैं।

आर्थोफास्फोरिक अम्ल अथवा पाइरोफास्फोरिक अम्ल को गरम करने से या फास्फोरस पेंटाआक्साइड में जल मिलाने से मेटाफास्फोरिक अम्ल बनता है। यह एक श्यान चिपचिपे पिण्ड के रूप में रहता है जिसमें वलयाकार अणुओं, यथा $H_4P_4O_{12}$ के अतिरिक्त दीर्घ शृंखलायें होती हैं जिनका संघटन $(HPO_3)_\infty$ के सन्निकट होता है। यही दीर्घ शृंखलायें जो स्वयं संघनित होकर प्रशाखीय शृंखलायें बना सकती हैं परस्पर गुथ करके इस अम्ल को श्यान तथा चिपचिपा बना देती हैं।

संघनन का यह प्रक्रम और आगे बढ़कर अन्ततः फास्फोरस पेंटाऑक्साइड बनावेगा।

मेटाफास्फेटों का प्रयोग जल को मृदु बनाने में (अध्याय 17) होता है। विशेषतः हेक्सामेटाफास्फेट, $Na_6P_6O_{18}$ इस कार्य के लिये प्रभावशाली है।

16–7 फास्फोरस अम्ल

फास्फोरस अम्ल, H_2HPO_3 एक श्वेत पदार्थ है जिसका गलनांक 74° से० है और जिसे शीतल जल में डाइफास्फोरस ट्राइ आक्साइड विलयित करके तैयार किया जाता है:

$$P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow 4H_2HPO_3$$

फास्फोरस ट्राइ क्लोराइड पर जल की क्रिया द्वारा भी इसे आसानी से तैयार कर सकते हैं:

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_2HPO_3 + 3HCl$$

फास्फोरस अम्ल एक अस्थायी पदार्थ है। गरम करने पर इसके स्वतः आक्सी-अपचयन से फास्फीन तथा फास्फोरिक अम्ल बनते हैं।

$$4H_2HPO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3\uparrow$$

यह अम्ल तथा इसके लवण, **फास्फाइट**, प्रबल अपचायक हैं। रजत आयनों के साथ इसकी अभिक्रिया को फास्फाइट आयन के परीक्षण के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। इसके एक काला अवक्षेप बनता है जिसमें सिलवर फास्फेट Ag_3PO_4, होता है। रजत आयन के अपचयन द्वारा निर्मित धात्विक रजत के कारण यह काले रंग का हो जाता है। फास्फाइट आयन आयोडेट को भी मुक्त आयोडीन में अपचित कर देता है जिसकी पहचान स्टार्च परीक्षा (नीले रंग) द्वारा अथवा जलीय प्रावस्था में कार्बन टेट्रक्लोराइड के अल्प आयतन को रंगीन बना देने की क्षमता द्वारा की जाती है।

फास्फोरस अम्ल एक क्षीण अम्ल है, जो दो प्रकार के लवण बनाता है। साधारण सोडियम फास्फाइट का सूत्र $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$ है। सोडियम हाइड्रोजन फास्फाइट भी

जिसका सूत्र $NaHHPO_3 \cdot 5H_2O$ बनता है किन्तु किसी घनायन द्वारा तीसरा हाइड्रोजन परमाणु प्रतिस्थापित नहीं किया जा सकता। इस तृतीय हाइड्रोजन परमाणु का अनाम्लिक गुण फास्फोरस परमाणु से इसके सीधे जुड़े होने के कारण होता है, न कि आक्सिजन परमाणु से जुड़े होने के कारण; इसीलिये फास्फाइट आयन HPO_3^{--} है, PO_3^{---} नहीं।

```
H     Ö—H
 \   /
   P
 /   \
:Ö:   Ö—H
```

16–8 हाइपोफास्फोरस अम्ल

फास्फोरस तथा क्षार के द्वारा फास्फाइट को तैयार करने के उपरान्त बचे हुए विलयन में हाइपोफास्फाइट आयन, $H_2PO_2^-$ रहते हैं। इसका संगत अम्ल हाइपोफास्फोरस अम्ल, HH_2PO_2 है जिसे बैरियम हाइड्रोक्साइड को क्षार के रूप में प्रयुक्त करके तैयार किया जा सकता है और इस प्रकार यह बैरियम हाइपोफास्फाइट $Ba(H_2PO_2)_2$ बनाता है। तब विलयन में सल्फ्यूरिक अम्ल की परिकलित मात्रा डाल दी जाती है जो बैरियम सल्फेट को अवक्षिप्त कर देता है और विलयन में हाइपोफास्फोरस अम्ल बच रहता है।

हाइपोफास्फोरस अम्ल एक क्षीण एक-प्रोटीय अम्ल है जिसमें एक ही प्रकार के लवण बनते हैं। इसमें दो अनाम्लिक हाइड्रोजन परमाणु फास्फोरस से बंधित रहते हैं।

```
H     Ö—H
 \   /
   P
 /   \
H     Ö:
```

अम्ल तथा हाइपोफास्फाइट आयन दोनों ही प्रबल अपचायक हैं और वे ताम्र तथा अन्य अधिक उत्तम धातुओं के धनायनों को अपचित कर सकते हैं।

16–9 फास्फोरस के हैलोजेनाइड तथा सल्फाइड

चाहे तत्वों के प्रत्यक्ष संयोजन से बनें चाहे अन्य विधियों से, त्रिधनात्मक फास्फोरस एवं पंचधनात्मक फास्फोरस के हैलोजेनाइड (PF_3, PCl_3, PBr_3, PI_3) बनते हैं। ये हैलोजेनाइड या तो गैस या सरलतापूर्वक बाष्पशील द्रव या ठोस के रूप में होते हैं जो जल के साथ जलअपघटित होकर फास्फोरस के संगत आक्सिजन अम्ल बनाते हैं। फास्फोरस ट्राइ हैलोजेनाइड तथा पेंटाहैलोजेनाइड की इलेक्ट्रानीय संरचनायें पूर्ववर्ती अध्यायों में

वर्णित हो चुकी हैं ये हैलोजेनाइड अकार्बनिक तथा कार्बनिक पदार्थों के निर्माण में सहायक होते हैं।

फास्फोरस पेंटाक्लोराइड, PCl_5, एक उपयोगी रासायनिक अभिकर्मक है। यह अकार्बनिक आक्सिजन अम्लों के साथ तथा हाइड्रोक्सिल समूहों से युक्त कार्बनिक पदार्थों के साथ सामान्यतः इस प्रकार से अभिक्रिया करता है कि हाइड्रोक्सिल समूह–OH के स्थान पर एक क्लोरीन परमाणु प्रविष्ट हो जाता है। इस प्रकार यह सल्फ्यूरिक अम्ल से क्लोरोसल्फ्यूरिक अम्ल HSO_3Cl बनाता है :

$$SO_2(OH)_2 + PCl_5 \rightarrow SO_2(OH)Cl + POCl_3 + HCl$$

अधिक फास्फोरस पेंटाक्लोराइड से सल्फ्यूरिल क्लोराइड SO_2Cl_2 बनता है:

$$SO_2(OH)_2 + 2PCl_5 \rightarrow SO_2Cl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$$

जब गंधक और फास्फोरस को साथ साथ गरम करते हैं तो वे संयोग करके अनेक यौगिक बनाते हैं जो P_2S_5, P_4S_7 तथा P_4S_3 हैं। इनमें से अन्तिम, टेट्राफास्फोरस ट्राइ सल्फाइड, दियासलाइयों की काड़ी के सिरे के एक रचक के रूप में प्रयुक्त होता है।

16–10 आर्सेनिक, ऐंटीमनी और बिस्मथ

आर्सेनिक, ऐंटीमनी तथा बिस्मथ अपने सहयोगी नाइट्रोजन एवं फास्फोरस से ह्रासोन्मुखी विद्युत्ऋणात्मकता, जो परमाणु संख्या में वृद्धि के साथ साथ चलती है, के कारण पृथक् हैं। इन तत्वों के प्रमुख यौगिकों में +5 तथा +3 आक्सीकरण दशायें पाई जाती हैं। इनमें –3 की दशा भी पाई जाती है जो AsH_3, SbH_3 तथा BiH_3 गैसीय हाइड्राइडों द्वारा प्रदर्शित होती है किन्तु ऐमोनियम तथा फास्फोनियम लवणों के अनुरूप इनके लवण नहीं बनते।

पंचम समूह के तत्वों के प्रतिनिधि यौगिकों को अगली तालिका में दिखाया गया है।

आर्सेनिक के आक्साइड अम्लीय हैं, वे जल के साथ आर्सेनिक अम्ल, H_3AsO_4 तथा आर्सीनियस अम्ल H_3AsO_3 बनाते हैं जो फास्फोरस के संगत अम्लों के सदृश होते हैं। ऐंटीमनी पेंटाऑक्साइड भी अम्लीय है और इसका ट्राइ आक्साइड उभयधर्मी होने के कारण अम्ल तथा समाधार दोनों की ही भाँति आचरण करता है (ऐंटीमनी आयन Sb^{+++} बनाता है)। बिस्मथ आक्साइड मूलतः समाधारीय आक्साइड है और Bi^{+++} आयन उत्पन्न करता है। इसकी आम्लिक सक्रियता अत्यल्प है।

आर्सेनिक और उसके अयस्क

तात्विक आर्सेनिक कई रूपों में पाया जाता है। साधारण घूसर आर्सेनिक एक अर्द्ध-धात्विक पदार्थ है जिसका रंग इस्पात-धूसर जैसा, घनत्व 5.73 तथा गलनांक (दाब के अन्तर्गत) 814° से० है। यह 450° से० पर ऊर्ध्वपातित हो जाता है और As_4 गैस अणु निर्मित करता है जिसकी संरचना P_4 के समान होती है। इसका एक अस्थायी पीत क्रिस्टलीय अपररूप भी विद्यमान है जिसमें As_4 अणु होते हैं और जो कार्बन डाइ सल्फाइड में विलेय है। धूसर रूप में सहसंयोजक स्तर संरचना पाई जाती है।

आरपीमेण्ट As_2S_3 (लैटिन शब्द आरीपिगमेण्टम=पीला रंजक), रियलगर AsS (एक लाल पदार्थ), आर्सेनोलाइट As_4O_6 तथा आर्सेनोपाइराइट FeAsS आर्सेनिक के प्रमुख खनिज हैं। आर्सेनिक अयस्कों को जारित करके डाइ आर्सेनिक ट्राइ आक्साइड (आर्सीनियस आक्साइड) प्राप्त किया जाता है। आर्सेनिक तत्व को प्राप्त करने के लिए ट्राइ आक्साइड को कार्बन द्वारा अपचित किया जाता है अथवा आर्सेनोपाइराइट को गरम किया जाता है:—

$$4FeAsS \rightarrow 4FeS + As_4 \uparrow$$

कमरे के ताप पर आर्सेनिक अक्रिय होता है किन्तु तप्त करने पर ज्वलित हो उठता है और लैवेण्डर ज्वाला के साथ जलता है जिसमें ट्राइ आक्साइड के श्वेत धूम उत्पन्न होते हैं। गरम नाइट्रिक अम्ल तथा अन्य प्रबल आक्सीकारकों के द्वारा यह आर्सेनिक अम्ल H_3AsO_4 में आक्सीकृत हो जाता है। आर्सेनिक धात्विक तथा अधात्विक दोनों प्रकार के अनेक अन्य तत्वों के साथ संयोग करता है।

+5	N_2O_5, HNO_3	P_4O_{10}, H_3PO_4, PCl_5	As_2O_5, H_3AsO_4, $AsCl_5$	Sb_2O_5, $HSb(OH)_6$, $SbCl_5$	Bi_2O_5
+4	NO_2				
+3	N_2O_3, HNO_2, NCl_3	P_4O_6, H_2HPO_3, PCl_3	As_4O_6, H_3AsO_3, $AsCl_3$	Bb_4O_6, H_3SbO_3, $SbCl_3$, Sb^{+++}	Bi_4O_6, $BiCl_3$, Bi^{+++}
+2	NO				
+1	N_2O, $H_2N_2O_2$	HH_2PO_2			
0	N_2	P_4	As	Sb	Bi
−1	NH_2OH				
−2	N_2H_4	P_2H_4			
−3	NH_3, NH_4^+	PH_3, PH_4^+	AsH_3	SbH_3	BiH_3

आर्सेनिक का प्रयोग सीसे (0.5%As) के साथ सीसे के छर्रे बनाने में होता है। यह विशुद्ध सीस धातु को और कठोर बना देता है और पिघली धातु के गुणधर्मों में सुधार लाता है–छर्रों को बनाने के लिये एक ऊँची बुर्ज की चोटी पर एक छन्ने में से होकर धातु को उड़ेला जाता है जिससे द्रव के विन्दु गोलाकार हो जाते हैं और बुर्ज के तल पर रखे जल में गिरने के पूर्व वे कठोर बन जाते हैं।

आर्सीन : आर्सीन, AsH_3 एक रंगविहीन अत्यन्त विषैली गैस है जिसकी गंधक लहसुन जसी होती है। इसे किसी धात्विक आर्सेनाइड, जैसे कि जिंक (यशद) आर्सेनाइड पर अम्ल की अभिक्रिया द्वारा तैयार किया जाता है :

$$Zn_3As_2 + 6HCl \rightarrow 3ZnCl_2 + 2AsH_3 \uparrow$$

अम्लीय विलयन में जिंक द्वारा विलेय आर्सेनिक विलयनों का अपचयन करा करके भी इसे तैयार किया जाता है। आर्सेनिक की महत्वपूर्ण तथा संवेदनशील परीक्षा, जिसे **मार्श परीक्षा** कहते हैं (चित्र 16.4) इसी अभिक्रिया पर आधारित है। ज्वाला के समक्ष एक ठंडी ग्लेज की गई चीनी-मिट्टी की तश्तरी लगा लेने से इस पर इस्पात-धूसर या काले रंग का आर्सेनिक दर्पण निक्षेपित हो जाता है। ऐंटीमनी से वेलवेटी भूरा या श्याम निक्षेप बनता है जो सोडियम हाइपोक्लोराइट विलयन में विलेय नहीं होता जबकि आर्सेनिक निक्षेप विलेय होता है। ऐंटीमनी निक्षेप ऐमोनियम बहु-सल्फाइड विलयन में विलेय होता है किन्तु आर्सेनिक निक्षेप नहीं। परखनली को गरम करने से नली के भीतर निक्षेप बन सकता है। इस परीक्षा द्वारा 1×10^{-6} ग्रा० तक की सूक्ष्म मात्रा में भी आर्सेनिक की पहचान की जा सकती है।

चित्र 16.4 आर्सेनिक की मार्श परीक्षा। नमूनों को थिसेल कीप में से प्रविष्ट कराया जाता है। इस परीक्षा में आर्सेनिक तथा ऐंटीमनी दोनों ही दर्पण बनाते हैं किन्तु निक्षेप के रासायनिक गुणधर्मों द्वारा आर्सेनिक दर्पण और ऐंटीमनी दर्पण में अन्तर किया जाता है।

आर्सेनिक के आक्साइड तथा अम्ल

डाइ आर्सेनिक ट्राइआक्साइड (आर्सीनियस आक्साइड As_4O_6) एक श्वेत ठोस पदार्थ है जो सरलता से ऊर्ध्वपातित हो सकता है अतः ऊर्ध्वपातन द्वारा आसानी से परिष्कृत भी

किया जा सकता है। इसके अणुओं की वही संरचना होती है जो डाइ फास्फोरस ट्राइ आक्साइड की, जैसा कि चित्र 16.3 में दिखाया गया है। यह तीक्ष्ण विष है और कीटाणुनाशक के रूप में तथा चमड़ों को सुरक्षित रखने में प्रयुक्त होता है।

डाइ आर्सेनिक ट्राइ आक्साइड जल मे विलयित होकर आर्सीनियस अम्ल H_3AsO_3 बनाता है। यह अम्ल फास्फोरस अम्ल से इसलिये असमान है कि इसके तीनों हाइड्रोजन परमाणु आक्सिजन परमाणुओं से जुड़े हुये होते हैं और धातु द्वारा प्रतिस्थाप्य हैं। यह एक अत्यन्त क्षीण अम्ल है ($K_1 = 6 \times 10^{-10}$)। क्यूप्रिक हाइड्रोजन आर्सेनाइट $CuHAsO_3$ तथा क्यूप्रिक आर्सेनाइट एसीटेट (जिसे **पेरिस हरित** कहते हैं) कीटाणुनाशकों के रूप में काम आते हैं।

डाइ आर्सेनिक पेंटाक्साइड As_2O_5 को तैयार करने के लिये आर्सेनिक नहीं जलाया जाता वरन् डाइ आर्सेनिक ट्राइ आक्साइड को सान्द्र नाइट्रिक अम्ल के साथ उबाला जाता है। यह जल के साथ **आर्सेनिक अम्ल** H_3AsO_4 बनाता है जो फास्फोरिक अम्ल के सदृश है। सोडियम आर्सेनेट Na_3AsO_4 घासपातनाशी के रूप में प्रयुक्त होता है और अन्य आर्सेनेट (विशेषतः कैल्सियम और सीसे के) कीटाणुनाशक के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

जीवित प्राणियों के प्रति आर्सेनिक यौगिकों की विषाक्तता का उपयोग रसायन-चिकित्सा में किया जाता है। आर्सेनिक के ऐसे अनेक कार्बनिक यौगिक ढूँढ निकाले गये हैं जिनकी मनुष्य के लिये घातक मात्रा से भी कम मात्रा विनाशकारी जीवाणुओं, यथा सिफलिस के स्पिरोचीट, पर आक्रमण कर सकती है।

ऐंटीमनी

ऐंटीमनी का प्रमुख अयस्क **स्टिबनाइट** Sb_2S_3 है जो इस्पात-धूसर अथवा श्याम रंग का खनिज है जिसके क्रिस्टल सुन्दर होते हैं। इस धातु को सामान्यतः स्टिबनाइट को लोह के साथ गरम करके प्राप्त किया जाता है:

$$Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 3FeS + 2Sb$$

ऐंटीमनी रजत-धूसर रंग का भंगुर धातु है। इसमें हिमीभवन के उपरान्त प्रसरित होने का गुणधर्म पाया जाता है और इसका प्रमुख उपयोग भी टाइप (टंकण) धातु (82% सीसा, 15% ऐंटीमनी, 3% टिन के रचक के रूप में होता है जिसे अपना यह गुणधर्म प्रदान कर देता है जिससे सांचे के स्पष्ट अभिरूप बनते हैं। यह अन्य मिश्रधातुओं के अवयव के रूप में भी प्रयुक्त होता है, विशेषकर संचायक बैटरियों तथा बेयरिंग के ग्रिड बनाने में।

ऐंटीमनी के आक्साइड तथा अम्ल आर्सेनिक के समान होते हैं, अन्तर केवल यही होता है कि ऐंटीमोनिक अम्ल में ऐंटीमनी की उपसंयोजकता संख्या +6 है। ऐंटीमोनिक अम्ल का सूत्र $HSb(OH)_6$ होता है। पोटैसियम ऐंटीमोनेट आयन $[K^+Sb(OH)_6]^-$ का उपयोग सोडियम आयन की परीक्षा के लिए अभिकर्मक के रूप में होता है। इसमें सोडियम ऐंटीमोनोनेट $NaSb(OH)_6$ अवक्षिप्त हो जाता है क्योंकि यह उन कतिपय सोडियम लवणों में से एक है जो पानी में अत्यल्प विलेय हैं (लगभग 0.03 ग्रा० प्रति 100 ग्रा०)। गरम करने पर ऐंटीमोनेट आयन वृहत् संकरों के रूप में संघनित हो जाता है। यह संघनन अन्ततः वृहत् आणविक संरचना का निर्माण कर सकता है जैसे कि निर्जलीकृत पोटैसियम ऐंटीमोनेट, $KSbO_3$ (चित्र 16.5)।

डाइ ऐंटीमनी ट्राइ आक्साइड Sb_4O_6 उभयधर्मी है। समाधारों के साथ अभिक्रिया करके **ऐंटीमोनाइट** बनाने के साथ ही साथ यह अम्लों के साथ अभिक्रिया करके ऐंटी-

चित्र 16.5 निर्जलीकृत पोटैसियम ऐंटीमोनेट, $KsbO_3$ के क्रिस्टल संरचना की घनीय इकाई।

मनी लवण बनाता है, उदाहरणार्थ ऐंटीमनी सल्फेट, $Sb_2(SO_4)_3$। ऐंटीमनी आयन, Sb^{+++}, सरलतापूर्वक जलअपघटित होकर ऐंटीमोनिल आयन, SbO^+ बनाता है।

ऐंटीमनी ट्राइक्लोराइड $SbCl_3$ एक नम्र, रंगविहीन पदार्थ है जो जल के द्वारा जल-अपघटित होकर ऐंटीमोनिल क्लोराइड $SbOCl$ अवक्षेपित करता है। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा इस अभिक्रिया को पलटा जा सकता है जिसके फलस्वरूप $SbCl_4^-$ संकर आयन बनेगा। यह ऋणआयन आयोडेट आयन द्वारा पंचसंयोजक ऐंटीमनी के इसी प्रकार के जटिल ऋणायन में आक्सीकृत किया जा सकता है :

$$5SbCl_4^- + 2IO_3^- + 12H^+ + 10Cl^- \rightarrow 5SbCl_6^- + I_2 + 6H_2O$$

इस अभिक्रिया को ऐंटीमनी के भारात्मक निश्चयन के लिये प्रयुक्त किया जा सकता है।

पोटैसियम ऐंटीमोनिल टार्टरेट (टार्टर इमेटिक, $KSbO\ C_4H_4O_6$) तथा ऐंटीमनी के कुछ अन्य यौगिक औषधि के काम आते हैं।

बिस्मथ

प्रकृति में विस्मथ मुक्त तत्व के रूप में तथा सल्फाइड Bi_2S_3 एवं आक्साइड Bi_2O_3 के रूप में पाया जाता है। इस धातु को इसके आक्साइड को कार्बन के साथ जारित करके तथा अपचित करके प्राप्त किया जाता है। यह भंगुर धातु है। इसमें रजत जैसा रंग और रक्तिम आभा होती है। जमने पर यह कुछ कुछ प्रसरित होता है। इसका प्रमुख उपयोग निम्म गलनांक मिश्र धातुओं के बनाने में होता है।

बिस्मथ के आक्साइड समाधारीय होते हैं जिनसे विस्मथ क्लोराइड, $BiCl_3H_2O$ तथा बिस्मथ नाइट्रेट $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ जैसे लवण बनते हैं। ये लवण जल में विलयित होने पर जलअपघटित हो जाते हैं और संगत बिस्मथिल यौगिक, $BiOCl$ तथा $Bi(OH)_2NO_3$ या $BiONO_3.H_2O$ बनाते हैं। बिस्मथ के यौगिकों का बहुत कम उपयोग हुआ है। बिस्म-थिल नाइट्रेट तथा अन्य कुछ यौगिकों का ही उपयोग कुछ हद तक ओषधि के रूप में होता है।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

पंचम समूह के तत्वों की इलेक्ट्रानीय संरचना तथा उनके गुणधर्म, –3 के +5 तक की आक्सी-करण संख्यायें।

फास्फोरस के अयस्क—एपेटाइट, हाइड्रोक्सि एपेटाइट, ट्राइकैल्सियम फास्फेट (फास्फेट शैल)। श्वेत फास्फोरस, लाल फास्फोरस, श्याम फास्फोरस। उच्च बहुलक तथा उनके

गुणधर्म। फास्फोरस का उत्पादन एवं उसके उपयोग। साधारण दियासलाइयाँ, निरापद दियासलाइयाँ।

फास्फोरस के यौगिक : फास्फीन, डाइफास्फोरस पेंटाआक्साइड, डाइफास्फोरस ट्राइ आक्साइड, आर्थो फास्फोरिक अम्ल, सोडियम डाइ हाइड्रोजन फास्फेट, डाइसोडियम हाइड्रोजन फास्फेट, ट्राइसोडियम फास्फेट मैगनीशियम ऐमोनियम फास्फेट, डाइफास्फोरिक अम्ल (पाइरोफास्फोरिक अम्ल), मैगनीशियम पाइरोफास्फेट, ट्राइफास्फोरिक अम्ल, मेटाफास्फोरिक अम्ल तथा मेटाफास्फेट, फास्फोरस अम्ल तथा फास्फाइट, हा पो-फास्फोरस अम्ल, फास्फोरस पेंटाक्लोराइड, टेट्राफास्फोरस ट्राइसल्फाइड। उर्वरकों के रूप में फास्फेट, चूने का सुपरफास्फेट, त्रिगुण सुपरफास्फेट। बहु फास्फोरिक अम्लों में फास्फोरिक अम्ल का संघनन।

आर्सेनिक के अयस्क: ओर्पीमेंट, रियलगर, आर्सेनोलाइट, आर्सेनोपाइराइट। आर्सेनिक के यौगिक: आर्सिन, डाइ आर्सेनिक ट्राइ आक्साइड, आर्सीनियस अम्ल, क्यूप्रिक हाइड्रोजन आर्से-नाइट, डाइआर्सेनिक पेंटाआक्साइड, आर्सेनिक अम्ल, सोडियम आर्सेनेट। आर्सेनिक की मार्श परीक्षा। आर्सेनिक तथा उसके यौगिकों के उपयोग— सीसे के छर्रे, कीटा-णुनाशक, घासपातनाशी, रासायन चिकित्सा।

ऐंटीमनी, उसके गुणधर्म एवं उपयोग— टा प (टंकण) धातु, अन्य मिश्र धातुयें। स्टिब-नाइट Sb_2S_3। ऐंटीमनी के यौगिक—ऐंटीमोनिक अम्ल, पोटैसियम ऐंटीमोनेट, सोडियम ऐंटीमोनेट, डाइ ऐंटीमनी ट्राइआक्साइड, ऐंटीमनी सल्फेट, ऐंटीमनी ट्राइ क्लोराइड, ऐंटीमोनिल क्लोराइड, पोटैसियम ऐंटीमोनिल टार्टरेट (टार्टर-इमेटिक)।

बिस्मथ, उसके गुणधर्म, प्रकृति में प्राप्ति, तथा मिश्रधातुओं में उपयोग। बिस्मथ के यौगिक— बिस्म ट्राइ क्लोराइड, बिस्मथ नाइट्रेट, बिस्मथिल क्लोराइड तथा बिस्मथिल नाइट्रेट।

अभ्यास

16.1 पंचम समूह के तत्वों के उन आक्सिजन अम्लों के सूत्र तथा संरचनायें क्या हैं जिनकी आक्सीकरण दशा +5 है ?

16.2 पंचम समूह के तत्वों के +3 आक्सीकरण दशा वाले आक्सिजन अम्लों के सूत्र एवं सरचनायें क्या हैं (इसमें $Bi(OH)_3$ को भी सम्मिलित कर लें) ? इन यौगिकों के गुणधर्म परमाणु संख्या के साथ किस प्रकार परिवर्तित होते हैं ?

16.3 एपेटाइट और हाइड्रोक्सि एपेटाइट क्या हैं ?

16.4 विद्युत् भट्टी में फास्फोरस बनने के रासायनिक समीकरण लिखिये।

16.5 फास्फोरस ट्राइ ब्रोमाइड तथा फास्फोरस पेंटाक्लोराइड के जल अपघटन के समीकरण लिखिए।

16.6 चूने के सुपरफास्फेट तथा त्रिगुण फास्फेट में फास्फोरस की मात्रा (प्रतिशत P_2O_5 के रूप में) परिकलित कीजिए।

16.7 मार्श परीक्षा का वर्णन कीजिए और यह बताइये कि परीक्षा-नमूने मे आर्सेनिक, ऐंटीमनी या दोनों तत्वों की उपस्थिति को किस प्रकार ज्ञात किया जा सकता है ?

16·8 आर्थोफास्फोरिक अम्ल का पाइरोफास्फोरिक अम्ल में संघनित होने का रासायनिक समीकरण लिखिए।

16.9 ट्राइ मेटाफास्फोरिक अम्ल $H_3P_3O_9$ की संरचना क्या है ?

16.10 सोडियम फास्फाइट द्वारा Ag^+ के अपचयन का रासायनिक समीकरण लिखिये।

16.11 PCl_3 तथा $BiCl_3$ के गुणधर्मों की तुलना कीजिए।

16.12 ऐंटीमनी की +3 आक्सीकरण दशा वाले अम्लीय तथा क्षारीय गुणधर्मों के सूचक रासायनिक समीकरण लिखिये।

16.13 पंचम समूह के तत्वों में कौन से तत्व सर्वाधिक हैं ?

16.14 ऐंटीमनी तथा आर्सेनिक के एक एक अयस्क के नाम तथा सूत्र लिखिए।

16.15 Sb_2O_3 से Sb_2O_5 तैयार करने का रासायनिक समीकरण लिखिए।

16.16 बिस्मथ नाइट्रेट को जल में विलयित करने पर कौन सी रासायनिक क्रिया होती है ?

16.17 1 टन कैल्सियम फास्फेट, $Ca_3(PO_4)_2$, से कितना फास्फोरस प्राप्त होगा ? इतने फास्फोरस से कितना फास्फोरस सल्फाइड P_4S_3 तैयार होगा ?

खण्ड ४

जल, विलयन, रासायनिक साम्यावस्था

इस पुस्तक के द्वितीय खण्ड में रासायनिक सिद्धान्त के कतिपय पक्षों का अध्ययन करते हुये हमने रासायनिक अभिक्रियाओं के समीकरण लिखना, अभिक्रिया करने वाले पदार्थों एवं उनके अभिक्रियाफलों के भारों के मध्य सम्बन्धों की विवेचना करना तथा यदि ये पदार्थ गैस रूप में हों तो उनके आयतनों के सम्बन्ध में ऐसी ही विवेचना करना सीखा। उदाहरणार्थ, हम नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन की अभिक्रिया द्वारा ऐमोनिया बनने के समीकरण को लिखना जानते हैं। ठीक से सन्तुलित समीकरण इस प्रकार है :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

हम यह कह सकते हैं कि 28 ग्राम नाइट्रोजन (2 ग्राम परमाणु) तथा 6 ग्राम हाइड्रोजन (6 ग्राम परमाणु) परस्पर अभिक्रिया करके 34 ग्राम ऐमोनिया (2 मोल) बनाते हैं और किसी एक निश्चित ताप तथा दाब पर एक आयतन नाइट्रोजन तथा तीन आयतन हाइड्रोजन मिलकर दो आयतन ऐमोनिया उत्पन्न कर सकते हैं।

यहाँ पर हम 'उत्पन्न करेंगे' न कहकर "उत्पन्न कर सकते हैं" इसलिए कह रहे हैं क्योंकि अभी तक हमने सविस्तार इस प्रश्न पर विचार ही नहीं किया कि कोई रासायनिक क्रिया घटित होगी या नहीं। यदि हम कमरे के ताप पर नाइट्रोजन तथा आक्सिजन मिश्रित करें तो क्या कोई अभिक्रिया होगी? यदि हम ताप बढ़ा दें तो क्या कोई अभिक्रिया होगी? और यदि अभिक्रिया प्रारम्भ हो जाय तो क्या जब तक समस्त नाइट्रोजन या समस्त हाइड्रोजन ऐमोनिया में परिणत न हो जाय, यह चालू रहेगी?

इस प्रकार के प्रश्न दो सामान्य प्रकार के प्रश्नों के उदाहरण स्वरूप हैं। प्रथम, कोई रासायनिक अभिक्रिया कितनी तेजी से घटित हो सकती है—अभिक्रिया की दर (वेग) क्या है? ऐमोनिया उत्पादन के समय एक रसायनज्ञ उस अभिक्रिया में अधिक रुचि रखता है जो कुछ ही मिनटों में उसके वांच्छित पदार्थ (अभिक्रियाफल) को उत्पन्न कर सकती है न कि उस अभिक्रिया में जिसमें वर्षों लग जायँ।

दूसरा प्रश्न निम्न प्रकार का है :

यदि कोई रासायनिक अभिक्रिया होनी प्रारम्भ हो जाय, तो क्या अभिक्रिया करने वाले सम्पूर्ण पदार्थ के प्रयुक्त हो जाने तक यह चलती रहेगी अथवा इसके पूर्व ही यह रुक जावेगी? इस प्रकार के प्रश्न **रासायनिक साम्यावस्था** से सम्बन्धित हैं।

प्रयोग द्वारा यह ज्ञात हुआ है कि यदि कमरे के ताप पर नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन को मिश्रित किया जाय तो अभिक्रिया बिलकुल ही नहीं होती—अभिक्रिया का वेग इतना कम होता है कि दीर्घ अवधि के पश्चात् भी मिश्रण में ऐमोनिया का रंच भी पता लगाना असम्भव हो जाता है। यदि ताप बढ़ाया जाता है तो ऐमोनिया का बनना प्रारम्भ हो जाता है। यदि ताप उच्च हुआ तो नाइट्रोजन और हाइड्रोजन तेजी से अभिक्रिया करने लगते हैं। परन्तु इसके पूर्व कि गैस की अल्प मात्रा भी ऐमोनिया में परिवर्तित हो यह अभिक्रिया बिल्कुल रुक सी जाती है। कोई भी उत्पादक जो नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन से ऐमोनिया का निर्माण करना चाहता है उसके समक्ष ऐसी अवस्थाओं के पता लगाने की समस्या बनी रहती है जिन पर अभिक्रिया वेग इतना अधिक हो कि कुछ ही मिनटों या घंटों में उसे काफी ऐमोनिया प्राप्त हो सके और जिन पर रासायनिक साम्यावस्था एसी हो कि ऐमोनिया की सन्तोषजनक प्राप्ति हो सके।

चतुर्थ खण्ड के सात अध्यायों में से अधिकांश रासायनिक साम्यावस्था के अध्ययन एवं कुछ रासायनिक अभिक्रियाओं के वेग से भी सम्बन्धित हैं। तमाम रासायनिक अभिक्रियायें विलयन में होती हैं, विशेषतया जल के विलयन में। अतः चतुर्थ खण्ड जल के अध्याय, अध्याय 17, से प्रारम्भ होता है। इस अध्याय के पश्चात् अध्याय 18 विलयनों के सम्बन्ध में हैं। अध्याय 19 में रासायनिक अभिक्रिया के वेग एवं रासायनिक साम्यावस्था के सिद्धान्तों की सामान्य विवेचना की गई है। इन विषयों में परस्पर घनिष्ट सम्बन्ध है क्योंकि रासायनिक साम्यावस्था की वह प्रणाली जिसमें समय के अनुसार प्रणाली के संघटन में कोई परिवर्तन न हो, वास्तव में स्थिर प्रणाली नहीं होती वरन् रासायनिक अभिक्रियायें अपार वेग से घटित हो सकती हैं। जिस साम्यावस्था में अभिक्रियाफल उत्पन्न करने वाली अभिक्रिया का वेग अभिक्रियाफल को अपघटित करने वाली अभिक्रिया के तुल्य होता है वह गतिक प्रकार की होती है। उदाहरणार्थ, जब नाइट्रोजन एवं हाइड्रोजन को उच्च ताप तक गरम किया जाता है तो कुछ ऐमोनिया बनता है और कुछ समय के पश्चात् मिश्रण का संघटन स्थिर हो जाता है; साम्यावस्था की इन दशाओं के अन्तर्गत नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन से ऐमोनिया बनने की अभिक्रिया चालू रहती है और साथ-साथ विपरीत अभिक्रिया भी होती रहती है जिसके द्वारा ऐमोनिया के अपघटन से नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन इस गति से बनते रहते हैं कि अपघटित ऐमोनिया की मात्रा निर्मित ऐमोनिया के समतुल्य होती है। अध्याय 20 में अम्लों तथा समाधारों की विस्तृत विवेचना है जिसमें रासायनिक साम्यावस्थाओं में भाग लेने वाले कतिपय अम्लों तथा समाधारों की अभिक्रियाओं का विशेष विवरण है। रासायनिक साम्यावस्था के सिद्धान्तों के अन्य व्यवहारों में से अवक्षेपों की विलेयता का विवरण अध्याय 21 में दिया गया है और अध्याय 22 संकर आयनों के निर्माण से सम्बन्धित हैं।

किसी रासायनिक अभिक्रिया के समय जो ऊर्जा मुक्त होती है अथवा ग्रहण की जाती है एवं इससे संगत साम्यावस्था दशा पर जो ताप का प्रभाव होता है उन दोनों के मध्य घनिष्ट सम्बन्ध होता है। यह सम्बन्ध तथा ऊर्जा के अन्य रासायनिक पक्ष चतुर्थ खण्ड के अन्तिम अध्याय, 23, में वर्णित हैं।

अध्याय 17 से अध्याय 23 तक विवेचित रासायनिक सिद्धान्त के विविध पक्ष पदार्थों के गुणात्मक एवं भारात्मक विश्लेषण की विधियों में एवं औद्योगिक रसायन में विशेष सहायक सिद्ध होंगे। अनेक रासायनिक उद्योगों में व्यवहृत विश्लेषण की प्रणालियाँ एवं विधियाँ इन सिद्धान्तों के उपयोग के दृष्टान्त-स्वरूप हैं।

रासायनिक साम्यावस्था के कुछ पक्षों को साम्यावस्था समीकरण के प्रयोग द्वारा भारात्मक रूप में बरता जा सकता है जिन्हें अध्याय 19 में प्रस्तुत करके बाद के अध्यायों में व्यवहृत किया गया है। इस प्रकार के गणितीय समीकरण निश्चित रूप से मूल्यवान हैं और आवश्यकता पड़ने पर संख्यात्मक परिकलनों में इनका व्यवहार करना चाहिए। जो छात्र अथवा वैज्ञानिक केवल समीकरणों पर विश्वास रखता है, वह कभी कभी भयंकर त्रुटि में ग्रस्त हो सकता है क्योंकि उसकी समझ में यह नहीं आता कि समीकरण का कैसे प्रयोग किया जाय। अतः छात्र (या वैज्ञानिक) को चाहिए कि जब तक वह उस सिद्धान्त को जो उसके द्वारा व्यक्त होता है भलीभांति समझ न ले, तब तक उसे गणितीय समीकरण प्रयुक्त नहीं करना चाहिए और न ऐसे सिद्धान्त के सम्बन्ध में कोई वक्तव्य देना चाहिए जो समीकरण का वाचन मात्र न हो।

सौभाग्यवश एक व्यापक गुणात्मक सिद्धान्त है जिसे "ल शातलिए का सिद्धान्त" कहते हैं जो रासायनिक साम्यावस्था के सिद्धान्तों के समस्त व्यवहारों को बतलाता है। एक बार ल शातलिएं के सिद्धान्त को भलीभांति समझ लेने के अनन्तर आप रासायनिक साम्यावस्था सम्बन्धी किसी भी समस्या के सम्बन्ध में विचार कर सकते हैं और सरल तर्क प्रस्तुत करके उसके सम्बन्ध में गुणात्मक वक्तव्य भी कर सकते हैं। उदाहरणार्थ, ल शातलिए के सिद्धान्त के सहारे आप इस प्रश्न का उत्तर दे सकते हैं कि गैसों के मिश्रण के संपीडन से नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन का ऐमोनिया में रूपान्तरण पर अनुकूल प्रभाव पड़ेगा या नहीं, साथ ही इस प्रश्न का भी उत्तर दे सकते हैं कि ताप बढ़ाने पर इस पर अनुकूल प्रभाव होगा या नहीं। खण्ड चार के प्रथम अध्याय, अध्याय 17, में ही ल शातलिए के सिद्धान्त की विवेचना की गई है और बाद के प्रत्येक अध्याय में उसका निर्देश किया गया है।

आप देखेंगे कि विद्यालय की पढ़ाई समाप्त करने के कुछ वर्ष पश्चात् आपको रासायनिक साम्यावस्था से सम्बन्धित समस्त गणितीय समीकरण भूल जावेंगे (यदि आप रसायनज्ञ नहीं बन जाते अथवा सम्बन्धित क्षेत्र में कार्य नहीं करते) किन्तु मेरा विश्वास है कि आप ल शातलिए के सिद्धान्त को फिर भी नहीं भूल पायेंगे।

१७

जल

समस्त रासायनिक पदार्थों में जल सर्वाधिक महत्वपूर्ण है। यह समस्त प्राणियों में एवं उस वातावरण में जिसमें हम रह रहे हैं, उसका प्रमुख अवयव है। इसके भौतिक गुणधर्म अन्य पदार्थों के गुणधर्मों से सर्वथा भिन्न हैं क्योंकि वे प्राकृतिक एवं प्राणिमय जगत की प्रकृति का निर्धारण करते हैं।

17-1 जल का संघटन

प्राचीन समय में जल एक तत्व के रूप में माना जाता था। सन् 1781 में हेनरी कैवेंडिश ने यह प्रदर्शित किया कि हाइड्रोजन को वायु में जलाने से जल उत्पन्न होता है और लैव्वासिये ने सर्वप्रथम जल को हाइड्रोजन तथा आक्सिजन इन दो तत्वों के यौगिक के रूप में मान्यता प्रदान की।

जल का सूत्र H_2O है। इसमें हाइड्रोजन तथा आक्सिजन के सापेक्ष भारों को सावधानी के साथ 2.0160 : 16.0000 निश्चित किया गया है। यह निश्चयन दो प्रकार से किया गया—जल के विद्युत् अपघटन द्वारा उत्पन्न हाइड्रोजन तथा आक्सिजन के भारों को ज्ञात करके तथा हाइड्रोजन और आक्सिजन की उन मात्राओं को ज्ञात करके जिनके संयोग से जल बनता है।

आसवन द्वारा जल की शुद्धि

साधारण जल अशुद्ध होता है। सामान्यतः इसमें विलयित लवण और विलयित गैसें तथा कभी कभी कार्बनिक पदार्थ मिले रहते हैं। रासायनिक कार्य के लिये जल को आसवन द्वारा शुद्ध किया जाता है। आसवित जल को संग्रह करने तथा इधर उधर ले जाने के लिये शुद्ध टिन के पात्रों तथा पाइपों का प्रयोग होता है। इसके लिये काँच के पात्र सन्तोषजनक नहीं होते क्योंकि काँच के क्षारीय रचक धीरे धीरे जल में विलेय होते रहते हैं। अत्यन्त शुद्ध जल तैयार करने में संगलित सिलिका के बने आसवन-उपकरण एवं पात्रों को काम में लाया जाता है।

कार्बन डाइ ऑक्साइड ही ऐसी अशुद्धि है जिससे आसवित जल को नहीं बचाया जा सकता क्योंकि यह वायु से जल में सरलतापूर्वक विलयित हो जाती है।

जल से आयनिक अशुद्धियों का विलगाव

जल में से आयनिक अशुद्धियों को विलग करने की एक रोचक विधि है जो प्रभावशाली एवं सस्ती है। यह विधि है **भीम अणुओं** का प्रयोग—ये ऐसी आणविक संरचनायें हैं जो इतनी दीर्घ होती हैं कि इनसे दृश्य कण बन जाते हैं। ऐसे भीम अणु का उदाहरण हीरे का क्रिस्टल है (अध्याय 11)। कतिपय संकर अकार्बनिक क्रिस्टल, यथा **ज़ेयोलाइट** नामक खनिज, इस प्रकार के होते हैं। ये खनिज कठोर जल के 'मृदुकरण' में प्रयुक्त होते हैं। **कठोर जल** वह जल है जिसमें कैल्सियम, मैगनीशियम तथा लोह के आयन विद्यमान रहते हैं जो साधारण साबुन के साथ अवक्षेप बना देने के कारण अवांच्छनीय समझे जाते हैं। ज़ेयोलाइट इन आयनों को सोडियम आयन के द्वारा प्रतिस्थापित करके जल से विलग कर सकता है।

ज़ेयोलाइट एक ऐल्यूमिनोसिलिकेट है जिसका सूत्र $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ है (अध्याय 26)। इसका दृढ़ ढाँचा ऐल्यूमिनियम, सिलिकान तथा आक्सिजन परमाणुओं द्वारा गठित होता है जिसकी दीर्घायें षड्भुजाकार रूप प्रदान करती हैं और दीर्घाओं में सोडियम

चित्र 17.1 अम्लीय तथा समाधारीय समूहों से युक्त भीम अणुओं के उपयोग द्वारा जल से आयनों का विलगाव।

आयन स्थित रहते हैं। ये आयन स्वच्छन्दतापूर्वक गति कर सकते हैं अतः जब कठोर जल ज़ेयोलाइट के कणों के ऊपर से होकर बहता है तो कुछ सोडियम आयन दीर्घाओं में से निकलकर विलयन में मिल जाते हैं और उनके स्थान पर कैल्सियम, मैगनीशियम तथा लोह आयन स्थापित हो जाते हैं। इस प्रकार से जल की कठोरता दूर हो जाती है। सोडियम आयनों के प्रतिस्थापित हो जाने के पश्चात् ज़ेयोलाइट को संतृप्त लवण-जल के सम्पर्क में रखकर उसका पुनरुत्पादन (पुनर्जनन) किया जाता है। इससे प्रथम अभिक्रिया उलट जाती है और Ca^{++} तथा अन्य धनायनों को, जो ज़ेयोलाइट की दीर्घाओं में स्थापित हो चुके थे, उन्हें Na^{+} प्रतिस्थापित कर देता है।

इस प्रकार जो अभिक्रियायें घटित होती हैं उन्हें संकेतों द्वारा अंकित कर सकते हैं। यदि जेयोलाइट के ढाँचे के एक छोटे से भाग को जिसमें एक ऋण आवेश होता है, Z^{-} द्वारा प्रदर्शित करें तो जल में सोडियम आयन द्वारा कैल्सियम आयन का प्रतिस्थापन निम्न प्रकार लिखा जा सकता है* :

$$\underline{2Na^{+}Z^{-}} + Ca^{++} \rightarrow \underline{Ca^{++}(Z^{-})_2} + 2Na^{+} \quad (1)$$

जब ज़ेयोलाइट में से होकर सान्द्र लवण विलयन (लवण-जल) प्रवाहित किया जाता है तो विपरीत अभिक्रिया होती है :

$$2Na^{+} + \underline{Ca^{++}(Z^{-})_2} \rightarrow \underline{2Na^{+}Z^{-}} + Ca^{++} \quad (2)$$

यहाँ पर भीम अणुओं अर्थात् ऐल्यूमिनोसिलिकेट ढांचे की महत्ता का कारण यह है कि ये अणु जो बालू के बड़े कणों की भाँति दिखाई पड़ते हैं, जल के साथ बहते नहीं किन्तु जल के मृदुकरण-तालाब में रहे आते हैं।

इसी प्रकार की विधि द्वारा जो चित्र 17.1 में प्रदर्शित है, जल में से धनात्मक तथा ऋणात्मक दोनों ही प्रकार के आयन विलग किये जा सकते हैं। प्रथम तालाब, A, में वे कण होते हैं जो भीम कार्बनिक अणुओं से एक सरन्ध्र ढाँचे के रूप में जिसमें अम्लीय समूह संलग्न होते हैं बने होते हैं। चित्र में ये समूह कार्बोक्सिल समूहों,—COOH, के रूप में प्रदर्शित किये गये हैं।

```
        :Ö—H
        /
  R—C
        \\
         O:
         ··
```

लवणों से युक्त विलयन जब तालाब B में होकर आगे बढ़ता है तो निम्न अभिक्रियायें होती हैं:—

$$\underline{RCOOH} + Na^{+} \rightarrow \underline{(RCOO^{-})\,Na^{+}} + H^{+}$$

$$\underline{2RCOOH} + Ca^{++} \rightarrow \underline{(RCOO^{-})_2Ca^{++}} + 2H^{+}$$

अर्थात् अम्लीय ढाँचे के द्वारा विलयन में से सोडियम आयन तथा कैल्सियम आयन विलग हो जाते हैं और विलयन में हाइड्रोजन आयन सम्मिलित हो जाते हैं। इस प्रकार यह विलयन

*सूत्र के नीचे रेखा खींचने से यह पता चलता है कि वह पदार्थ ठोस है।

एकलवण विलयन (Na^+, Cl^- इत्यादि) अम्लीय विलयन ($H^\times$, Cl^- आदि) में परिवर्तित हो जाता है।

यह अम्ल तालाब B में से होकर आगे बढ़ता है, जिसमें भीम कार्बनिक अणुओं के कण भरे रहते हैं और जिनमें समाधारीय समूह संलग्न होते हैं। ये समूह **प्रतिस्थापित ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड** समूहों,* $(RNH_3^+)(OH^-)$ के रूप में प्रदर्शित किये गये हैं।

$$\left[\begin{array}{c} H \\ | \\ R—N—H \\ | \\ H \end{array}\right]^+ \quad [:\ddot{\underset{..}{O}}—H]^-$$

इन समूहों का हाइड्रोक्साइड आयन जल के हाइड्रोजन आयन से संयोग करके जल बनाता है :—

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$

तब ऋणात्मक आयन (ऋणआयन) रह जाते हैं जो ढाँचे के ऐमोनियम आयनों द्वारा बँध जाते हैं। जो अभिक्रियायें होती हैं वे ये हैं :

$$\underline{(RNH_3^+)(OH^-)} + Cl^- + H^+ \rightarrow \underline{(RNH_3^+)Cl^-} + H_2O$$

$$\underline{2(RNH_3^+)(OH^-)} + SO_4^{--} + 2H^+ \rightarrow \underline{(RNH_3^+)_2(SO_4^{--})} + 2H_2O$$

द्वितीय में तालाब से बाहर आने वाले जल में व्यावहारिक रूप में कोई आयन नहीं रह जाते और इसे प्रयोगशाला तथा औद्योगिक विधियों में आसुत जल के स्थान पर प्रयुक्त किया जा सकता है।

प्रयोग में लाने के बाद तालाब A के भीम अणुओं को साधारण सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल डालकर पुनरुत्पादित किया जा सकता है :

$$\underline{2(RCOO^-)Na^+} + H_2SO_4 \rightarrow \underline{2RCOOH} + 2Na^+ + SO_4^{--}$$

और तालाब B के भीम अणुओं को सोडियम हाइड्रोक्साइड के साधारण सान्द्रित विलयन द्वारा पुनरुत्पादित किया जा सकता है :

$$\underline{(RNH_3^+)Cl^-} + OH^- \rightarrow \underline{(RNH_3^+)OH^-} + Cl^-$$

17-2 ल शातलिए का सिद्धान्त

ज्रेयोलाइट द्वारा जल के मृदुकरण तथा ज्रेयोलाइट के पुनरुत्पादन में जो अभिक्रियायें सम्पन्न होती हैं वे एक महत्वपूर्ण व्यापक सिद्धान्त, **ल शातलिए का सिद्धान्त**, का एक अच्छा उदाहरण प्रस्तुत करती हैं। यह सिद्धान्त जो फ्रांसीसी रसायनज्ञ हेनरी लुइस ल शातलिए (1850-1936 ई०) के नाम पर है निम्न प्रकार से व्यक्त किया जा सकता है :

"यदि साम्यावस्था के प्रारम्भ में किसी प्रणाली की अवस्थाओं को परिवर्तित कर दिया जाय तो यह साम्यावस्था ऐसी दिशा में विचलित होगी जिससे प्रारम्भिक अवस्थायें पुनः स्थापित हो जायँ"

---

*ढांचे के एक अंश को R द्वारा प्रदर्शित किया गया है जो चित्र 17.1 में कार्बन परमाणु के रूप में है।

आइये कैल्सियम आयनों से युक्त कठोर जल को सोडियम-ज़ेयोलाइट के सम्पर्क में लाने पर होने वाली अभिक्रिया को दुहरावें। यह अभिक्रिया इस प्रकार है :

$$\underline{2Na^+Z^-} + Ca^{++} \rightarrow \underline{Ca^{++}(Z^-)_2} + 2Na^+$$

जेयोलाइट में से होकर पर्याप्त जल प्रवाहित होने के अनन्तर सोडियम आयनों द्वारा कैल्सियम आयनों का प्रतिस्थापन और आगे नहीं हो पाता अर्थात् स्थायी दशा प्राप्त हो जाती है। स्थायी दशा के विद्यमान रहने का कारण यह हो सकता है कि विपरीत अभिक्रिया होने की भी सम्भावना रहती है :

$$2Na^+ + \underline{Ca^{++}(Z^-)_2} \rightarrow \underline{2Na^+Z^-} + Ca^{++}$$

जल में कुछ ही सोडियम आयनों की उपस्थिति से वे कैल्सियम ज़ेयोलाइट के साथ अभिक्रिया करके इस अभिक्रिया को सम्पन्न करा सकते हैं। स्थायी अवस्था तभी प्राप्त होती है जब जल एवं ज़ेयोलाइट दोनों में ही सोडियम आयन तथा कैल्सियम आयन की सान्द्रतायें ऐसी हों कि जिस वेग से कैल्सियम आयन सोडियम आयन को प्रतिस्थापित करें वह सोडियम आयन के द्वारा कैल्सियम के प्रतिस्थापन वेग के बिलकुल बराबर हो। इन दोनों वेगों की साम्यावस्था को एक ही समीकरण द्वारा, दोहरी तीरों से, व्यक्त किया जा सकता है :—

$$\underline{2Na^+Z^-} + Ca^{++} \rightleftarrows \underline{Ca^+(Z_+^-)_2} + 2Na^+$$

अब यदि सोडियम आयन की अधिक मात्रा मिलाकर उच्च सान्द्रता (सान्द्र लवण विलयन डालकर) प्राप्त की जाय तो साम्यावस्था ल शातलिए के सिद्धान्त द्वारा व्यक्त दिशा में विचलित होगी अर्थात् ऐसी दिशा में जिससे विलयन में सोडियम आयन की सान्द्रता घट जाय। यह बाईं ओर की दिशा है। इस प्रकार से सोडियम जेयोलाइट पुनरुत्पादित होता है।

कभी कभी ल शातलिए के सिद्धान्त को व्यवहृत करने से उपयोगी गुणात्मक निष्कर्ष निकाले जा सकते हैं। हम जिस उदाहरण की विवेचना कर रहे हैं उससे यह प्रदर्शित होता है कि कोई रासायनिक अभिक्रिया पहले एक ही दिशा में अग्रसर होती है किन्तु अभिक्रिया करने वाले पदार्थों में से एक या अधिक की सान्द्रता को परिवर्तित होने देने मात्र से ही वह विपरीत दिशा में अग्रसर होने लग सकती है।

17-3 जल के मृदुकरण की अन्य विधियाँ

कठोर जल को रासायनिक उपचार द्वारा भी मृदु बनाया जा सकता है। मीम कार्बनिक अणुओं (संश्लिष्ट रेज़िनों) द्वारा उपर्युक्त प्रकार से जल का आयन-विहीनीकरण ऐसे उद्योगों तक ही सीमित है जिनमें अत्यन्त शुद्ध जल की आवश्यकता होती है जैसे कि ओषधि पदार्थों के बनाने में। कभी कभी बड़े पैमाने पर ज़ेयोलाइट विधि का उपयोग पूरे शहर के जल को उपचारित करने के लिये किया जाता है किन्तु अधिकतर यह विधि व्यक्तिगत घरों या इमारतों में ही व्यवहृत की जाती है। सामान्यत: शहरों के लिए आवश्यक जल में रसायन मिला दिये जाते हैं और उसके पश्चात् अध:सदन होता है जिसमें जल को एक वृहत् आगार में भरा रहने दिया जाता है और फिर बालू के संस्तरों में से होकर छनने दिया जाता है। अध:सदन प्रक्रम के द्वारा जल में आलम्बित पदार्थ तथा डाले गये रसायनों के द्वारा उत्पन्न अवक्षिप्त पदार्थ एवं कतिपय सजीव सूक्ष्मजीवाणु पृथक् हो जाते हैं। छानने के उपरान्त बचे हुये जीवित सूक्ष्म जीवाणुओं को क्लोरीन, विरंजक चूर्ण, सोडियम हाइपोक्लोराइट या कैल्सियम हाइपोक्लोराइट अथवा ओज़ोन के द्वारा विनष्ट किया जा सकता है।

जल की कठोरता मुख्यत: कैल्सियम आयन, फेरस आयन (Fe^{++}) तथा मैगनीशियम आयन के कारण होती है; ये ही आयन साधारण साबुन के साथ अविलेय यौगिक बनाते हैं। सामान्यत: कठोरता को कैल्सियम कार्बोनेट के रूप में परिकलित करके अंश प्रति दस लाख अंश (p.p. m) के रूप में सूचित किया जाता है (कभी कभी ग्रेन प्रति गैलन के रूप में—1 ग्रेन प्रति गैलन = 17.1 अंश प्रति दस लाख अंश)। घरेलू कामों के लिये प्रति दस लाख अंशों में से 100 अंश से कम कठोरता वाला जल अच्छा होता है और प्रति दस लाख में 100 से 200 अंश तक कठोरता वाला जल मध्यम कोटि का होता है।

खड़िया-क्षेत्रों के भूमिगत जल में कैल्सियम आयन तथा हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन, HCO_3^-, की प्रचुर मात्रा होती है। यद्यपि कैल्सियम कार्बोनेट स्वयं अविलेय है किन्तु कैल्सियम हाइड्रोजन कार्बोनेट, $Ca(HCO_3)_2$ एक विलेय पदार्थ है। इस प्रकार के जल को (जिसे **अस्थायी कठोरता** युक्त बताते हैं) केवल उबाल कर के मृदु किया जाता है। ऐसा करने से अधिक कार्बन डाइ ऑक्साइड निकल जाती है और कैल्सियम कार्बोनेट अवक्षिप्त हो जाता है

$$Ca^{++} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$

किन्तु जल को मृदु करने की यह विधि शहर की जल संप्राप्ति (संभरण) के उपचार के लिये सस्ती नहीं हो सकती, क्योंकि ईंधन का मूल्य बहुत अधिक लग जाता है। ऐसी दशा में कैल्सियम हाइड्रोक्साइड, अर्थात् बुझा चूना, मिलाकर जल को मृदु किया जाता है :

$$Ca^{++} + 2HCO_3^- + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 \downarrow + 2H_2O$$

यदि हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन के बजाय विलयन में सल्फेट आयन या क्लोराइड आयन वर्तमान हों तो उबालने से जल की कठोरता में कोई प्रभाव नहीं पड़ता—तब यह कहा जाता है कि जल में **स्थायी कठोरता** है। स्थायी रूप से कठोर जल को सोडियम कार्बोनेट के उपचार द्वारा मृदु किया जा सकता है :—

$$Ca^{++} + CO_3^{--} \rightarrow CaCO_3 \downarrow$$

सोडियम कर्बोनेट के सोडियम आयन विलयन के रूप में पहले से ही वर्तमान सल्फेट या क्लोराइड आयनों के साथ जल में बच रहते हैं।

कैल्सियम हाइड्रोक्साइड अथवा सोडियम कार्बोनेट के प्रयोग द्वारा जल को मृदु बनाते समय इन पदार्थों को अधिक मात्रा में डाल दिया जाता है जिससे मैगनीशियम आयन मैगनीशियम हाइड्रोक्साइड के रूप में तथा लोह फेरस हाइड्रोक्साइड अथवा फेरिक हाइड्रोक्साइड रूप में अवक्षिप्त हो जाते हैं। कभी कभी मृदुकारकों के अतिरिक्त स्कंदक के रूप में ऐल्यूमिनियम सल्फेट, फिटकिरी अथवा फेरिक सल्फेट की अल्प मात्रा मिला दी जाती है। ये पदार्थ क्षारीय अभिकर्मक के साथ ऐल्यूमिनियम हाइड्रोक्साइड का ऊर्ण्य (गुफ्फेदार) जिलेटिनी अवक्षेप बनाते हैं जो मृदुकरण अभिक्रियाओं के द्वारा उत्पन्न अवक्षेप को बन्दी बना करके उसके नीचे बैठ जाने में सहायता पहुँचाते हैं। यह जिलेटिनी अवक्षेप जल के रंजक द्रव्य एवं अन्य अशुद्धियों को भी अधिशोषित कर लेता है।*

---

*किसी ठोस पदार्थ की सतह (पृष्ठ) पर गैस अणुओं, द्रव या विलेय पदार्थ या कणों का आसंजन अधिशोषण कहलाता है। किसी ठोस या द्रव पदार्थ में अणुओं के स्वांगीकरण के साथ-साथ विलयन या यौगिक का निर्माण अवशोषण कहलाता है। कभी-कभी इन दोनों क्रियाओं को सम्मिलित करने के लिए "परिशोषण" शब्द का प्रयोग किया जाता है। हम यह कहते हैं कि तप्त काँच का बर्तन जलवाष्प के शीतल होने पर वायु में से उसे अधिशोषित करता है और जल के पतले स्तर से आच्छादित हो जाता है। सल्फ्यूरिक अम्ल के समान निर्जलीकारक जल को अवशोषित करके हाइड्रेट बनाता है।

भाप-बॉयलर में प्रयुक्त जल के बाष्पीकृत हो जाने पर कैल्सियम सल्फेट बच रहता है जिसके कारण उसमें पपड़ियाँ पड़ जाती हैं। इससे बचने के लिए बॉयलर के जल को सोडियम जाता कार्बोनेट से अभिकृत किया जाता है जिससे कैल्सियम कार्बोनेट कीच के रूप में अवक्षिप्त हो है और कैल्सियम सल्फेट की पपड़ी नहीं बन पाती। कभी कभी ट्राइ सोडियम फास्फेट, Na_3PO_4, भी प्रयुक्त किया जाता है जिससे कैल्सियम का अवक्षेपण हाइड्रोक्सि एपेटाइट $Ca_5(PO_4)_3OH$ के कीच के रूप में हो जाता है। प्रत्येक दशा में समय-समय पर बॉयलर से इस कीच को निकाल लिया जाता है।

17-4 जल का आयनिक वियोजन

किसी अम्लीय विलयन में हाइड्रोजन आयन, H^+ (वास्तव में हाइड्रोनियम आयन, H_3O^+) होते हैं और समाक्षारीय विलयन में हाइड्रोक्साइड आयन, OH^- । बहुत वर्ष पूर्व रसायनज्ञों ने एक प्रश्न उठाया और उसका उत्तर भी दिया। यह प्रश्न था, "क्या ये आयन विशुद्ध उदासीन जल में वर्तमान हैं? इसका उत्तर यह है कि वे समान किन्तु अत्यल्प सान्द्रता में वर्तमान रहते हैं ।

विशुद्ध जल में हाइड्रोजन आयनों की सान्द्रता 1×10^{-7} मोल प्रति लिटर है और हाइड्रोक्साइड आयनों की सान्द्रता भी यही है। ये आयन जल के वियोजन द्वारा उत्पन्न होते हैं :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

यदि शुद्ध जल में अल्प मात्रा में अम्ल मिला दिया जाय तो हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता बढ़ जाती है फलतः हाइड्रोक्साइड आयन की सान्द्रता घटती जाती है **किन्तु शून्य नहीं होती**। अम्लीय विलयनों में हाइड्रोजन आयन का सान्द्रण अधिक होता है और हाइड्रोक्साइड आयन का अत्यल्प।

17–5 जल के भौतिक गुणधर्म

जल एक स्वच्छ पारदर्शक द्रव है जो पतले परतों में रंगविहीन दिखाई देता है। जल की मोटी परतों का रंग नीला हरा होता है।

जल के भौतिक गुणधर्मों द्वारा अनेक भौतिक स्थिरांकों एवं इकाइयों की परिभाषा की जाती है। जल का हिमांक (1वायु० दाब पर वायु से संतृप्त) 0^0 से० मान लिया गया है और इसका क्वथनांक 1 वायु० पर 100^0 से० है। मीटरी पद्धति में आयतन की इकाई इस प्रकार चुनी गई है कि 3.98^0 से० (उच्चतम घनत्व पर ताप) पर 1 मिली० जल का भार 1.00000 ग्राम है। इसी प्रकार का सम्बन्ध अंग्रेजी प्रणाली में है—1 घन फुट जल का भार लगभग 1000 औंस है। ऊर्जा की इकाई, कैलारी, को जल के अनुसार परिभाषित किया जाता है (अनुभाग 1.6)।

ताप में ह्रास के साथ ही अधिकांश पदार्थों का आयतन घटता है अतः घनत्व बढ़ जाता है। जल का यह असामान्य गुण है कि एक विशिष्ट ताप पर इसका उच्चतम घनत्व होता है। यह ताप 3.98^0 से० है। इस ताप से नीचे ठंडा करने पर जल का आयतन कुछ-कुछ बढ़ जाता है (चित्र 17.2)।

इसी प्रकार की घटना है जल के हिमीकरण पर उसके आयतन में वृद्धि का होना। ये गुणधर्म इस अध्याय के अन्तिम अनुभाग में वर्णित हैं।

308

चित्र 17.2 बर्फ तथा जल के आयतन की ताप निर्भरता ।

17-6 पदार्थों के गलनांक एवं क्वथनांक

सभी अणुओं में परस्पर क्षीण आकर्षण होता है। यह आकर्षण, जिसे **इलेक्ट्रानीय वान डर वाल्स आकर्षण** कहते हैं, अणुओं के इलेक्ट्रानों एवं नाभिकों की पारस्परिक अन्तरा क्रिया के परिणामस्वरूप होता है। इसका उद्भव एक अणु के नाभिकों द्वारा दूसरे के इलेक्ट्रानों के स्थिर वैद्युत आकर्षण से होता है जिसकी पूर्ति अधिकांशतः, किन्तु पूर्णतः नहीं, इलेक्ट्रानों द्वारा इलेक्ट्रानों के प्रतिकर्षण एवं नाभिकों के द्वारा नाभिकों के प्रतिकर्षण से हो जाती है। वान डर वाल्स आकर्षण तभी सार्थक होता है जब अणु अत्यन्त निकट होते हैं—प्रायः एक दूसरे के सम्पर्क में होते हैं। कम दूरियों पर (उदाहरणार्थ आर्गन में लगभग 4 A°) आकर्षण बल अणुओं के वाह्य इलेक्ट्रान कोशों के अन्तर्भेदन से अन्य प्रत्याकर्षण बल के द्वारा सन्तुलित हो जाता है (चित्र 17.3)।

इलेक्ट्रानीय वान डर वाल्स आकर्षण के इन्हीं अन्तराणुक बलों के कारण अत्यन्त निम्न तापों पर उत्तम गैसें, हैलोजेन इत्यादि पदार्थ द्रवों के रूप में संघनित होते और ठोसों के रूप में जमते हैं। क्वथनांक उस आणविक प्रक्षोभ की मात्रा की माप है जो वान डर वाल्स आकर्षण बलों पर विजय प्राप्त करने के लिये आवश्यक होती है। अतः यह इन बलों के परिमाण का द्योतक (सूचक) है। सामान्य रूप से :

प्रत्येक अणु में इलेक्ट्रानों की संख्या में वृद्धि के साथ ही अणुओं के मध्य इलेक्ट्रानीय वान डर वाल्स आकर्षण में वृद्धि होती है। मोटे तौर पर अणु भार किसी अणु में इलेक्ट्रानों की संख्या के समानुपाती होता है, सामान्यतः इलेक्ट्रानों की संख्या के दो गुना, अतः वान

वाह्य इलेक्ट्रान कोशों के अन्तर्प्रवेश के कारण जन्य प्रतिकर्षण
बलो द्वारा सन्तुलित वानडर वाल्स आकर्षण

चित्र 17.3 आर्गन के एक परमाणुक अणुओं में इलेक्ट्रान वितरण को दृष्टि में रखते हुए वान डर वाल्स आकर्षण तथा प्रतिकर्षण को चित्रित करने वाला आरेख ।

चित्र 17.4 आणुक जटिलता में वृद्धि के साथ क्वथनांक के बढ़ने को अंकित करने वाला आरेख ।

डर वाल्स आकर्षण अणुभार की वृद्धि के साथ साथ बढ़ता है। **भारी अणु हल्के अणुओं की अपेक्षा दढ़तापूर्वक एक दूसरे को आकर्षित करते हैं अतः सामान्य आणविक पदार्थ जिनके अणुभार उच्च होते हैं, उनके क्वथनांक उच्च होते हैं और न्यून अणु भार वाले पदार्थों के क्वाथनांक भी निम्न होते हैं।**

इस व्यापकीकरण का संकेत चित्र 17.4 में है जिसमें कतिपय आणविक पदार्थों के क्वथनांक प्रदर्शित किये गये हैं। He, Ne, A, Kr, Xe, Rn तथा H_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2 जैसे क्रम में क्वथनांकों की स्थिर वृद्धि चमत्कारी है।

अणु में परमाणुओं की संख्या में वृद्धि के कारण इसी प्रकार का प्रभाव निम्न क्रमों में देखा जा सकता है :—

	A	Cl_2	P_4	S_8
क्वथनांक	-185.7^0	-34.6^0	280^0	444.6^0 से०

	Ne	F_2	CF_4	SF_6	IF_7	OsF_8
क्वथनांक	-245.9^0	-187^0	-161.4^0	-62^0	4.5^0	47.5^0 से०

बन्ध प्रकार एवं परमाणु व्यवस्था

कभी कभी यह विचार प्रस्तुत किया जाता है कि सम्बद्ध यौगिकों की किसी श्रेणी में गलनांकों या क्वथनांकों के आकस्मिक परिवर्तनों को बन्धन के प्रकार में परिवर्तन का प्रमाण

माना जा सकता है। उदाहरणार्थ, द्वितीय आवर्त के तत्वों के फ्लुओराइडों के गलनांक एवं क्वथनांक निम्न प्रकार हैं :—

	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4*	PF_5	SF_6*	
गलनांक	980°	1400°	1040°	−77°	−83°	−55°	से०
क्वथनांक	1700°	2240°	—	−96°	−75°	−64°	से०

चित्र 17.5 सिलिकान टेट्राफ्लुओराइड, फास्फोरस पेंटाफ्लुओराइड तथा सल्फर हेक्साफ्लुओराइड नामक तीन अत्यन्त वाष्पशील पदार्थों के अणु।

*ध्यान रहे कि सिलिकान टेट्राफ्लुओराइड तथा सल्फर हेक्साफ्लुओराइड में अध्याय 7 में वर्णित कार्बन डाइ आक्साइड की ही भांति 2 वायु० दाब पर बिना पिघले ऊर्ध्वपातन करने का विशिष्ट गुण है। यहाँ पर इन दोनों पदार्थों के क्वथनांकों के रूप में अंकित ताप, वास्तव में, उनका ऊर्ध्वपातन अंक है, जब क्रिस्टलों का वाष्प दाब 1 वायुमण्डल के बराबर हो जाता है।

चित्र 17.6 मैगनीशियम फ्लुओराइड की संरचना। इस पदार्थ के गलनांक एवं क्वथनांक अत्यन्त उच्च हैं।

ऐल्यूमिनियम ट्राइफ्लुओराइड एवं सिलिकान टेट्रा फ्लुओराइड के मध्य जो महान अन्तर दिखता है वह बन्ध-प्रकार में किसी बड़े परिवर्तन के कारण नहीं हैं—प्रत्येक दशा में इन बन्धों का स्वभाव अति आयनिक बन्ध M^+F^- तथा सामान्य सहसंयोजक बन्ध $M:\ddot{F}:$ के मध्य होता है—बल्कि **परमाणु व्यवस्था में परिवर्तन** के कारण ही है। सरलतापूर्वक बाष्पशील तीनों पदार्थ विविक्त अणुओं के रूप में, SiF_4, PF_5 तथा SF_6 (बिना द्विध्रुव घूर्ण के), द्रव, क्रिस्टलीय तथा गैसीय अवस्था में पाये जाते हैं (चित्र 17.5)। संगलन अथवा बाष्पन के लिए आवश्यक ऊष्मीय उत्तेजना उतनी ही होती है जो क्षीण अन्तराणुक बलों का नियमन करने के लिए आवश्यक होती है और अणु के अन्तर्गत अन्तराणुक बन्धों की शक्ति अथवा प्रकृति से यह सर्वथा स्वतन्त्र होती है। दूसरी ओर, शेष तीन पदार्थ क्रिस्टलीय अवस्था में भीम अणु के रूप में रहते हैं जिनमें पार्श्वस्थ आयनों के मध्य शक्तिशाली बन्ध होते हैं जो पूरे क्रिस्टल को बांधे रहते हैं (चित्र 4.6 में NaF, सोडियम क्लोराइड व्यवस्था, चित्र 17.6 में MgF_2)। ऐसे क्रिस्टल को पिघलाने के लिए इनमें से कुछ शक्तिशाली बन्धों को छिन्न करना होगा और उबालने के लिए तो और अधिक बन्धों को छिन्न करना होगा। यही कारण है कि इनके गलनांक तथा क्वथनांक उच्च हैं।

चरम दशा वह है जिसमें समग्र क्रिस्टल अत्यन्त बलशाली सहसंयोजक बन्धों द्वारा बँधा रहता है। यह हीरे में सत्य ठहरती है जिसका गलनांक 3500° से अधिक और क्वथनांक 4200° से० है।

17–7 जल के असामान्य गुणधर्मों का कारण–हाइड्रोजन बन्ध

जल के उपर्युक्त असामान्य गुणधर्मों का कारण है इसके अणुओं में एक दूसरे को बलपूर्वक आकर्षित करने की क्षमता का होना। यह शक्ति संरचनात्मक विशिष्टता के कारण समन्वित है, जिसे **हाइड्रोजन बन्ध** कहते हैं।

हाइड्रोजन क्लोराइड, जल तथा ऐमोनिया के अपसामान्य गलनांक एवं क्वथनांक

चित्र 17.7 में कतिपय अधात्विक तत्वों के हाइड्राइडों के गलनांक एवं क्वथनांक

चित्र 17.7 अधात्विक तत्वों के हाइड्राइडों के गलनांक तथा क्वथनांक जिनसे यह दर्शित होता है कि हाइड्रोजन बन्ध निर्माण के कारण हाइड्रोजन फ्लुओराइड, जल तथा ऐमोनिया के मान अपसामान्य रूप से उच्च हैं।

प्रदर्शित हैं। सगोत्रियों की किसी श्रेणी में CH_4, SiH_4, GeH_4 तथा SnH_4 क्रम के लिए ये परिवर्तन सामान्य हैं किन्तु अन्य क्रमों के लिए अपसामान्य। H_2Te, H_2Se तथा H_2S के बिन्दुओं से खींचे गये वक्र में आशा के अनुरूप प्रवृत्ति प्रदर्शित होती है किन्तु बहिर्वेशन के द्वारा जल के गलनांक तथा क्वथनांक के मान क्रमशः –100° से० तथा –80° से० प्राप्त होते हैं। यदि यह मान लिया जाय कि जल सामान्य पदार्थ है तो अनुमानित मान की अपेक्षा गलनांक का दृश्य मान 100° अधिक और क्वथनांक का 180° अधिक प्राप्त होता है। हाइड्रोजन फ्लुओराइड तथा ऐमोनिया भी इसी प्रकार के, किन्तु इससे कम, विचलन प्रदर्शित करते हैं।

हाइड्रोजन बन्धकी प्रकृति : हाइड्रोजन आयन एक नाभिक मात्र होता है जिसमें +1 आवेश रहता है। यदि हाइड्रोजन फ्लुओराइड, HF, की संरचना अति आयनिक हो तो इसे चित्र 17.8 के A की भांति प्रदर्शित किया जा सकता है। ऐसी दशा में हाइड्रोजन आयन का धनात्मकआवेश किसी ऋणआयन को अत्यन्त तीव्रता से आकर्षित

चित्र 17.8 **हाइड्रोजन फ्लुओराइड अणु (A) तथा एक हाइड्रोजन बन्ध युक्त हाइड्रोजन डाइफ्लुओराइड अणु (B) ।**

करेगा। उदाहरणार्थ, फ्लुओराइड आयन को आकृष्ट करके $[F^-H^+F^-]^-$ अथवा $[HF_2]$ आयन निर्मित करेगा जिसे B में प्रदर्शित किया गया है। वास्तव में यही होता है और स्थायी आयन HF_2^- जिसे **हाइड्रोजन बाइफ्लुओराइड** आयन कहते हैं फ्लुओराइड के अम्लीय विलयनों एवं पोटैसियम हाइड्रोजन बाइफ्लुओराइड, KHF_2,, जैसे लवणों में प्रचुर सान्द्रता में पाये जाते हैं। इस संकर आयन को बाँध कर रखने वाला बन्ध **हाइड्रोजन बन्ध** कहलाता है जो साधारण आयनिक या सहसंयोजक बंध से क्षीण किन्तु अन्तराणुक आकर्षण के सामान्य वान डर वाल्स बलों से शक्तिशाली होता है।

H_2F_2 H_3F_3 H_4F_4

यह या यह

H_5F_5

H_6F_6

चित्र 17.9 **हाइड्रोजन फ्लुओराइड के कतिपय बहुलक ।**

हाइड्रोजन फ्लुओराइड अणुओं के मध्य भी हाइड्रोजन बन्ध बनते हैं जिसके कारण यह H_2F_2, H_3F_3, H_4F_4, H_5F_5 तथा H_6F_6 इन गैसीय पदार्थों की अणुक प्रजातियों में बहुत कुछ बहुलीकृत हो जाता है (चित्र 17.9)।

हाइड्रोजन बन्ध में जो दो विद्युत् ऋणात्मक परमाणु परस्पर बँधे रहते हैं, हाइड्रोजन

चित्र 17.10 बर्फ के क्रिस्टल का एक लघु अंश। जो अणु ऊपर अंकित है उनके आकार सन्निकटत: ठीक-ठीक हैं (अन्तराणुक दूरियों के सापेक्ष)। बर्फ का निम्न घनत्व प्रदान करने वाले हाइड्रोजन बन्धो एवं खुली संरचना पर ध्यान दें। नीचे प्रदर्शित अणुओं को आरेख रूप में छोटे-छोटे गोलों द्वारा आक्सिजन परमाणुओं को उससे भी और छोटे गोलों द्वारा हाइड्रोजन परमाणुओं के रूप में अंकित किया गया है।

परमाणु उनमें से एक परमाणु के साथ अन्यों की अपेक्षा अधिक दृढ़तापूर्वक संलग्न होता है।*
द्विलक हाइड्रोजन फ्लुओराइड की संरचना को हम निम्न सूत्र द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं :

$$F^{-}—H^{+}— — — - F^{-}—H^{+}$$

जिसमें पड़ी रेखायें हाइड्रोजन बन्ध प्रदर्शित करती हैं।

हाइड्रोजन बन्ध की उत्पत्ति स्थिरवैद्युत है अत: केवल अत्यन्त विद्युत् ऋणात्मक परमाणु—फ्लुओरीन, आक्सिजन, नाइट्रोजन—इन बन्धों को निर्मित करते हैं। सामान्यत: आकृष्ट परमाणु का एक असहचरित इलेक्ट्रान-युग्म आकर्षक हाइड्रोजन आयन के बिल्कुल समीप पहुँच पाता है। हाइड्रोजन बन्ध निर्माण के लिए जल विशेष रूप से उपयुक्त है क्योंकि इसके प्रत्येक अणु में दो संलग्न परमाणु और दो असहचरित इलेक्ट्रान-युग्म रहते हैं जिससे यह चार हाइड्रोजन बन्ध निर्मित कर सकता है। सहचरित तथा असहचरित इलेक्ट्रान-युग्मों की चतुष्फलकीय व्यवस्था के कारण ये चारों बन्ध चतुष्फलक की चारों दिशाओं की ओर त्रिविम में विस्तृत हो जाते हैं जिससे हिम की अभिलाक्षणिक क्रिस्टल संरचना का जन्म होता है (चित्र 17.10)। यह संरचना जिसमें प्रत्येक अणु केवल चार निकटवर्ती पड़ोसियों के द्वारा घिरे होते हैं, अत्यन्त खुली संरचा है। फलत: हिम का घनत्व अपसामान्य रूप से निम्न होता है। जब हिम पिघलती है तो यह चतुष्फलकीय संरचना आंशिक रूप से नष्ट हो जाती है और जल के अणु परस्पर अधिक निकट आ जाते हैं जिससे जल का घनत्व हिम की अपेक्षा अधिक हो जाता है। किन्तु फिर भी अनेक हाइड्रोजन बन्ध शेष रह जाते हैं और हिमांक पर खुली चतुष्फलकीय संरचना वाले अणुओं के समुच्चय जल में तब भी विद्यमान रहते हैं। ताप में वृद्धि होने के साथ ही इनमें से कुछ समुच्चय छिन्न हो जाते हैं जिससे द्रव के घनत्व में और वृद्धि होती है। 4° से० पर ही आणविक उत्तेजना में वृद्धि के कारण सामान्य प्रसरण इस प्रभाव पर विजय प्राप्त कर लेता है और ताप की वृद्धि के साथ जल के घनत्व में कमी अने लगती है।

17-8 विद्युत्अपघटनी विलायक के रूप में जल का महत्व

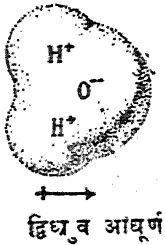
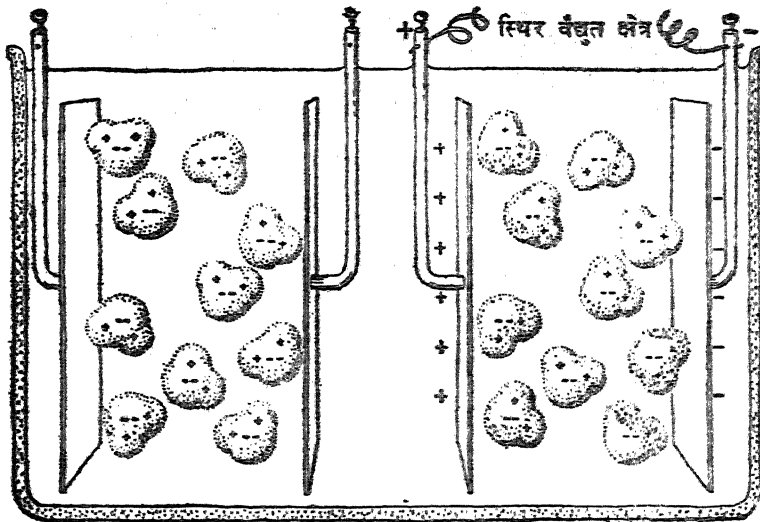
अधिकांश विलायकों में लवण अविलेय होते हैं। सामान्यत: ग्रीज़, रबर, कार्बनिक पदार्थों के लिये गैसोलीन, बेंजीन, कार्बन डाइ सल्फाइड, कार्बन टेट्राक्लोराइड, ऐलकोहल, ईथर जैसे पदार्थ "अच्छे विलायक" हैं किन्तु ये लवणों को विलयित नहीं करते।

लवणों को विलयित करने में जल इतना प्रभावशाली इसीलिए है कि इसका परावैद्युत स्थिरांक अत्यन्त उच्च है और इसके अणु अन्य आयनों के साथ संयोग करके जलयोजित आयन बनाते हैं। ये दोनों गुणधर्म जल अणु के **वृहद् विद्युत द्विध्रुव आघूर्ण** के कारण होते हैं।

जल अणु में पर्याप्त आयनिक गुण होता है। हम इसे एक आक्सिजन आयन O^{--} मान सकते हैं (यद्यपि यह बहुत कुछ आदर्श रूप जैसा प्रदान करना होगा) जिसके पृष्ठ के निकट दो हाइड्रोजन आयन, H^{+}, संलग्न रहते हैं। ये हाइड्रोजन आयन आक्सिजन नाभिक से 0.96A° की दूरी पर होते हैं और आक्सिजन परमाणु के एक ही ओर रहते हैं जिससे H—O—H के बीच 105° का कोण होता है। इस प्रकार से अणु के ही अन्तर्गत धनावेश एवं ऋणावेश में पार्थक्य होता है जिससे अणु में धनावेश का केन्द्र ऋणावेश के केन्द्र के एक ही ओर रहता है। इस प्रकार से पृथक्कृत धनात्मक एवं ऋणात्मक आवेश के संयोजन को **विद्युत द्विध्रुव आघूर्ण** (चित्र 17.11) कहते हैं।

उच्च परावैद्युत स्थिरांक का प्रभाव : किसी विद्युत् क्षेत्र में, जैसे कि धारित्र की स्थिर वैद्युतत: आवेशित पट्टिकाओं के मध्य, जल के अणु स्वयमेव इस

*KHF_2 तथा अन्य कतिपय अपवादस्वरूप पदार्थों में हाइड्रोजन परमाणु हाइड्रोजन-बन्धित परमाणुओं के मध्य स्थित होता है।

चित्र 17.11 जल के दो अणु जिनके वैद्युत द्विध्रुव आघूर्ण वेक्टर विरुद्ध दिशाओं में दिग्विन्यासित हैं।

प्रकार अभिविन्यासित होना चाहते हैं कि उनके धनात्मक सिरे ऋणात्मक पट्टिका की ओर एवं उनके ऋणात्मक सिरे धनात्मक पट्टिका की ओर हों (चित्र 17.12)। इसके कारण व्यवहृत क्षेत्र आंशिक रूप से उदासीन हो जाता है। यह ऐसा प्रभाव है जिसके लिये यह कहा जाता है कि माध्यम (जल) का **परावैद्युत स्थिरांक** इकाई से अधिक है।

चित्र 17.12 स्थिरवैद्युत क्षेत्र में ध्रुवीय अणुओं का अभिविन्यास जिसके परिणामस्वरूप उच्च परावैद्युत स्थिरांक उत्पन्न होता है।

किसी धारित्र की पट्टिकाओं में एक निश्चित मात्रा का विद्युत् आवेश स्थापित करने के लिये आवश्यक वोल्टता धारित्र पट्टिकाओं के चारों ओर के माध्यम के परावैद्युत स्थिरांक का व्युत्क्रमानुपाती होती है। कमरे के ताप (18 से०) पर जल का परावैद्युत स्थिरांक 81 होता है अतः 1 वोल्ट विद्युत् विभव द्वारा जल में किसी धारित्र को उसी हद तक आवेशित किया जा सकता है जितना कि निर्वात (परावैद्युत स्थिरांक =1) या वायु (परावैद्युत स्थिरांक 1.0006) में 81 वोल्ट द्वारा।

विद्युत् आवेशों की आकर्षण या प्रतिकर्षण शक्ति आवेशों के आसपास के माध्यम के परावैद्युत स्थिरांक की व्युत्क्रमानुपाती होती है। इसका अर्थ यह हुआ कि दो विपरीत विद्युत् आवेश जल में एक दूसरे को वायु (**निर्वात**) की अपेक्षा केवल $\frac{1}{81}$ शक्ति से आर्कषित करते हैं। यह स्पष्ट है कि सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल को जल में डालने पर वायु में रखे क्रिस्टल की अपेक्षा उसके आयन अधिक सुगमतापूर्वक क्रिस्टल में से वियोजित होंगे क्योंकि वायु की अपेक्षा जलीय विलयन में से आयन को क्रिस्टल पृष्ठ पर पुनः लाने वाला स्थिरवैद्युत बल $\frac{1}{81}$ ही शक्तिशाली है। तदनुसार कोई आश्चर्य की बात नहीं कि कमरे के ताप पर लवण क्रिस्टल में आयन की ऊष्मीय उत्तेजना इतनी अधिक नहीं हो पाती कि आयन वियोजित होकर वायु में चले जायें किन्तु वह उस अपेक्षतया क्षीण आकर्षण को परास्त करने के लिये पर्याप्त होती है जब क्रिस्टल जल द्वारा घिरा रहता है जिसके कारण अनेक आयन वियोजित होकर जलीय विलयन में मिलते रहते हैं।

आयन का जलयोजन

इसी से सम्बन्धित प्रभाव, जो विलयित आयनों को स्थायित्व प्रदान करता है, आयनों का हाइड्रेट-निर्माण है। प्रत्येक ऋणआयन पार्श्ववर्ती जल अणुओं के धनात्मक सिरों को आर्कषित करता है और अपने साथ कई जल अणुओं को संलग्न कर लेता है। वे धनायन, जो सामान्यतः ऋणआयनों से लघु होते हैं, इस प्रभाव को और प्रखरता के साथ प्रदर्शित करते हैं। प्रत्येक धनात्मक आयन जल अणुओं के ऋणात्मक सिरों को आकृष्ट करके अपने साथ कई अणुओं को बन्धित कर लेता है और हाइड्रेट का निर्माण करता है जो अत्यधिक स्थायी हो सकता है। इस प्रसंग में द्विधनात्मक एवं त्रिधनात्मक धनायन विशेष रूप से उल्लेखनीय हैं।

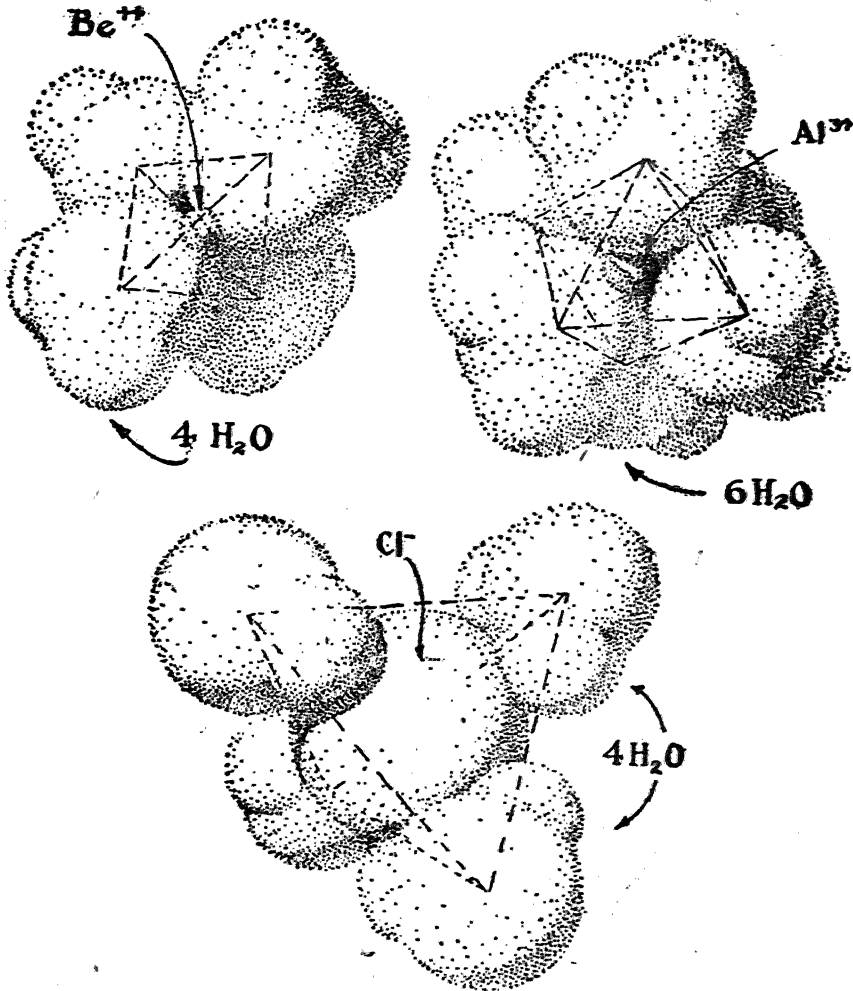
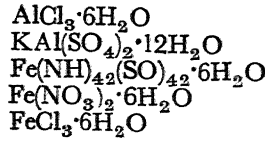
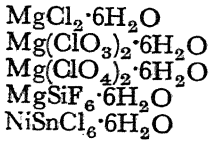
किसी धनायन से संलग्न जल अणुओं की संख्या अर्थात् इसकी **लिगैण्डता,*** को धनायन के आकार द्वारा निश्चित किया जाता है। Be^{++} जैसा धनायन टेट्राहाइड्रेट,** $Be(OH_2)_4^{++}$ बनाता है। इससे कुछ बड़ा आयन, जैसे कि Mg^{++} या Al^{+++} हेक्साहाइड्रेट $Mg(OH_2)_6^{++}$ या $Al(OH_2)_6^{+++}$ बनाता है (चित्र 17.13)।

धनायनों एवं जल अणुओं के बीच के बल इतने शक्तिशाली होते हैं कि प्रायः ये आयन क्रिस्टल में जल अणुओं का एक स्तर धारण किये रहते हैं। यह जल **क्रिस्टलन जल** कहलाता है। यह प्रभाव एक-धनात्मक आयनों की अपेक्षा द्विधनात्मक एवं त्रिधनात्मक आयनों में अधिक स्पष्ट होता है। विभिन्न लवणों में, जिनमें $BeCO_3 . 4H_2O$, $BeCl_2 . 4H_2O$ तथा $BeSO_4 . 4H_2O$ सम्मिलित हैं तथा विलयन में भी निश्चित रूप से चतुष्फलकीय संकर, $Be(H_2O)_4^{++}$

*लिगैण्डता को पहले उपसंयोजकता संख्या कहते थे।

**यह सूचित करने के लिए कि जल अणु का आक्सिजन परमाणु धातु आयन के निकट है और हाइड्रोजन परमाणु दूर हैं, इन सूत्रों में जल को H_2O के रूप में न लिखकर OH_2 लिखते हैं। सामान्यतः जो सूत्र लिखे जाते हैं वे हैं - $Be(H_2O)_4^{++}$ इत्यादि।

विद्यमान रहता है। निम्नलिखित लवणों के आयन वृहत्तर होते हैं और इनकी अष्टफलकीय उपसंयोजकता में जल के छः अणु होते हैं :

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$
$Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$Fe(NH)_{42}(SO)_{42} \cdot 6H_2O$
$MgSiF_6 \cdot 6H_2O$	$Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
$NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$

चित्र 17.13 जलयोजित आयनों की संरचना को प्रदर्शित करने वाला आरेख।

$FeSO_4.7H_2O$ जैसे क्रिस्टल में जल के छः अणु संकर $Fe(OH_2)_6^{++}$ में लोह आयन के साथ संलग्न रहते हैं और सातवाँ अणु दूसरी स्थिति में क्रिस्टल के सल्फेट आयन

के निकट सकुलित रहता है। फिटकिरी, $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$ में बारह जल अणुओं में से छह ऐल्यूमिनियम आयन के परितः (आसपास) उपसंयोजित होते हैं और शेष छह पोटैसियम आयन के परितः।

ऐसे भी क्रिस्टल होते हैं जिनके धनायनों में से कुछ या सभी जल अणु विलग हो चुके होते हैं। उदाहरणार्थ, मैगनीशियम सल्फेट के तीन क्रिस्टलीय यौगिक, $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4 . H_2O$ तथा $MgSO_4$ पाये जाते हैं।

अन्य विद्युत्अपघटनी विलायक

जल के अतिरिक्त भी कुछ ऐसे विलयाक हैं जो आयनन-विलायक का काम करते हैं जिनमें विद्युतअपघट्यों को विलयित करके विद्युत् चालक विलयन उत्पन्न करने की क्षमता होती है। ऐसे द्रवों में हाइड्रोजन परऑक्साइड, हाइड्रोजन फ्लुओराइड, द्रव ऐमोनिया तथा हाइड्रोजन सायनाइड सम्मिलित हैं। इन सभी द्रवों के परावैद्युत स्थिरांक जल की ही भाँति उच्च होते हैं। निम्न परावैद्युत स्थिरांक वाले द्रव, जैसे कि बेंजीन तथा कार्बन डाइ सल्फाइड, आयनन-विलयाकों की भाँति आचरण नहीं करते।

उच्च परावैद्युत स्थिरांक वाले द्रवों को कभी कभी **द्विध्रुवीय द्रव** (या केवल ध्रुवीय द्रव) कहते हैं।

जल के जिस उच्च परावैद्युत स्थिरांक के कारण जल में आयनिक पदार्थों को विलयित करने की विलक्षण क्षमता आती है, वह जल द्वारा आंशिक रूप में हाइड्रोजन बन्ध निर्मित करने की क्षमता पर निर्भर करता है। ये हाइड्रोजन बन्ध जल अणुओं को ऐसी दिशा में पंक्तिबद्ध कर देते हैं जिससे विद्युत् क्षेत्र का कुछ अंश उदासीन हो जाता है। ये हाइड्रोजन बन्ध आयनीय पदार्थों को विलयित कर सकने वाले अन्य द्रवों (हाइड्रोजन परऑक्साइड, हाइड्रोजन फ्लुओराइड, ऐमोनिया (क्वथनांक -33.4^0 से० तथा हाइड्रोजन सायनाइड) में भी निर्मित होते हैं।

17–9 भारी जल

सन् 1929 में आक्सिजन के भारी समस्थानिकों O^{17} तथा O^{18} तथा सन् 1931 में ड्यूटेरियम, H^2, की खोज के पश्चात् यह मान्य हुआ कि साधारण जल में विभिन्न प्रकार के कई अणु होते हैं जो इन्हीं समस्थानिक परमाणुओं से ही विभिन्न विधियों से बने होते हैं। द्रव्यमान के अतिरिक्त इन अणुओं के गुणधर्म एक से होते हैं, अतः जल के किसी एक नमूने का घनत्व इसमें वर्तमान अणुओं के औसत अणुभार का समानुपाती होता है। यदि जल के नमूने में ड्यूटेरियम के साथ केवल साधारण आक्सिजन संयुक्त रहे तो इसका अणुभार 18 न होकर 20 होगा फलतः इसका घनत्व साधारण जल के घनत्व की अपेक्षा लगभग 10% अधिक होगा। "**भारी जल**" यह शब्दावली जल के इसी रूप के लिये प्रयुक्त होती है जिसे **ड्यूटेरियम आक्साइड** भी कहते हैं।

यहाँ यह निर्दिष्ट कर दिया जाय कि समस्थानिक को पृथक् करके और इसे ड्यूटेरियम से संयुक्त करके इससे भी भारी जल निर्मित किया जा सकता है। इस जल का घनत्व साधारण जल के घनत्व से लगभग 20% अधिक होगा।

इससे भी भारी जल होता है। समस्थानिक H^3, जिसे ट्राइटियम कहते हैं, एक रेडियोऐक्टिव पदार्थ है जिसका अर्धजीवन 12.4 वर्ष है। साधारण ट्राइटियम आक्साइड

का अणुभार 22 है जब कि ट्राइटियम तथा O^{18} के संयोग से निर्मित जल का अणुभार 24 होगा जो साधारण जल के अणुभार से 30% से भी अधिक सघन है।

एच० सी० यूरे द्वारा ड्यूटेरियम की खोज के शीघ्र ही पश्चात् गिलबर्ट न्यूटन् लेविस ने साधारण जल के शतत् प्रभाजनिक विद्युत्अपघटन द्वारा 1 मिली० विशुद्ध ड्यूटेरियम आक्साइड तैयार किया। तब से भारी जल का अध्ययन बड़ी सावधानी के साथ पूर्ण किया गया है और ऐसी नवीन विधियाँ ढूंढ निकाली गई हैं जिनके द्वारा इसे अत्यधिक मात्रा में तैयार किया जा सके। 20° से० पर इसका घनत्व 1.1059 ग्रा०/सेमी०^3 है। इसका हिमांक 3.82°, क्वथनांक 101.42° तथा उच्चतम घनत्व का ताप 11.6° से० है।

भारी जल तथा ड्यूटेरियम के अन्य यौगिकों का उपयोग रासायनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन में, विशेषतया जीवित प्राणियों में होने वाली अभिक्रियाओं में होता है। उदाहरणार्थ, यदि कोई अन्वेषक यह जानना चाहे कि किसी पशु द्वारा ग्रहण किया हुआ जल उसके शरीर में केवल विलायक का काम करता है अथवा रासायनिक अभिक्रियाओं में भाग लेकर अन्य पदार्थों के साथ उस प्राणी की कोशिकाओं के प्रोटीन, वसा अथवा अन्य रचकों में परिणत हो जाता है तो वह इसे पशु को भारी जल पिलाकर और फिर ड्यूटेरियम के पथ का अनुसरण करके ही ज्ञात कर सकता है। जल में ड्यूटेरियम की मात्रा का निश्चयन या तो परमाणु भार स्पेक्ट्रम-लेखी के प्रयोग से अथवा सावधानी से आसवित जल के घनत्व के ठीक ठीक निश्चयन द्वारा ही किया जा सकता है।

इधर के वर्षों में भारी जल का उपयोग नाभिकीय रसायन के क्षेत्र में होने लगा है। स्माइथ रिपोर्ट (अध्याय 32 देखिये) में कहा गया है यूरेनियम पुंज में ग्रैफाइट के स्थान में भारी जल ही मंदक के रूप में प्रयुक्त हो सकता है। मंदक का कार्य है नाभिकों के खंडन के समय उत्सर्जित तीव्र न्यूट्रानों की चाल को घटाना। चाक नदी पर स्थित कैनाडियन पुंज भारी जल-पुंज ही है।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द :

भीम अणु : जियोलाइट; अनायनित जल, ल शातलिए का सिद्धान्त।

अस्थायी एवं स्थायी कठोरतायें, जल के मृदुकरण की विधियाँ।

हाइड्रोजन आयनों तथा हाइड्रोक्साइड आयनों में विशुद्ध जल का विघटन।

जल के घनत्व की ताप निर्भरता।

वान डर वाल्स—आकर्षण, क्वथनांक, गलनांक—आणविक आकार पर इनकी निर्भरता।

बन्ध प्रकार एवं परमाणु व्यवस्था; गलनांक एवं क्वथनांक पर इनके प्रभाव।

हाइड्रोजन बन्ध तथा हाइड्रोजन फ्लुओराइड, जल तथा ऐमोनिया के अपसामान्य गुणधर्म।

विद्युत्अपघटनी विलायक के रूप में जल का महत्व, परावैद्युत स्थिरांक, आयनों का जलयोजन, क्रिस्टलन जल। अन्य विद्युत्अपघटनी विलायक। भारी जल।

अभ्यास

17.1 ज़ेयोलाइट के द्वारा जल के मृदुकरण और ज़ेयोलाइट के पुनरुत्पादन सम्बन्धी मूलभूत रासायनिक समीकरण लिखिए।

17.2 "आयन विनिमय" विधि द्वारा जल की अधिकांश आयनीय अशुद्धियों को दूर करने के मूलभूत रासायनिक समीकरण लिखिये। औद्योगिक उपयोग के लिए साधारण शुद्ध जल तैयार करने के लिये इस विधि को आसवन की अपेक्षा क्यों पसन्द किया जाता है? तालाब A तथा B (चित्र 17.1 में प्रदर्शित) के अवशोषक आयनों से कब संतृप्त हो गये और उन्हें कब पुनरुत्पादित किया जाय, आपके मतानुसार इसे निश्चित करने की सरलतम विधि क्या है ?

17.3 अणुओं के मध्य आकर्षण के लिए उत्तरदायी बलों का सूक्ष्म वर्णन कीजिए।

17.4 फास्फीन, PH_3 में प्रबल हाइड्रोजन बन्ध क्यों नहीं होते?

17.5 हिम तथा जल के घनत्व पर हाइड्रोजन बन्ध के प्रभाव की व्याख्या कीजिए।

17.6 चित्र 17.8 के अनुसार, यदि हाइड्रोजन फ्लुओराइड, जल तथा ऐमोनिया में कोई हाइड्रोजन बन्ध न हों तो इनके गलनांक तथा क्वथनांक क्या होंगे ? यदि हाइड्रोजन बन्ध न निर्मित हों तो हिम तथा जल के आपेक्षित घनत्व क्या होंगे ?

17.7 स्थायी रूप से कठोर जल तथा अस्थायी रूप से कठोर जल में अन्तर बताइये और उनके मृदुकरण की विधियाँ प्रस्तावित कीजिये।

17.8 रासायनिक कार्यों के लिये विशुद्ध जल के संग्रह करने के लिए काँच के पात्र क्यों उपयुक्त नहीं होते ? आसुत जल से किस अशुद्धि को विलग करना कठिन है ?

17.9 जल के मृदुकरण में, प्राय: ऐल्यूमिनियम सल्फेट अथवा फेरिक सल्फेट तथा कभी कभी कैल्सियम हाइड्रोक्साइड का भी उपयोग किया जाता है जिससे ऐल्यूमिनियम हाइड्रोक्साइड अथवा फेरिक हाइड्रोक्साइड का ऊर्ण्य अवक्षेप बनता है। इन दोनों हाइड्रोक्साइडों के निर्माण सम्बन्धी समीकरण लिखिए। जल की शुद्धीकरण विधि में ये हाइड्रोक्साइड क्यों उपयोगी हैं ?

17.10 निम्न कथन को शुद्ध कीजिए :—
अम्लीय विलयन वह विलयन है जिसमें हाइड्रोनियम आयन होते हैं।

17.11 कैल्सियम फ्लुओराइड, CaF_2 (फ्लुओराइड खनिज) उच्च गलनांक का क्रिस्टलीय पदार्थ है जबकि स्टैनिक क्लोराइड, $SnCl_4$ सरलतापूर्वक बाष्पशील द्रव—इस तथ्य की आप कैसे व्याख्या करेंगे।

17.12 हिम की संरचना का वर्णन कीजिए। हिम क्यों तैरता है, इसकी व्याख्या कीजिए और यह गुणधर्म जिस प्रकार से हमारे दैनिक जीवन को प्रभावित करता हो, उसका उल्लेख कीजिए ?

17.13 क्या कारण है कि विलयन में से सोडियम क्लोराइड अजलयोजी NaCl के रूप में; मैगनीशियम क्लोराइड, $MgCl_2 . 6H_2O$ के रूप में और बेरिलियम क्लोराइड, $BeCl_2 . 4H_2O$ के रूप में क्रिस्टलित होते हैं ? इसकी व्याख्या कीजिए।

17.14 भार के अनुसार ट्राइटियम आक्साइड में ट्राइट्रियम का अंश कितना है? ट्राइटियम का परमाणु भार 3.0 है।

17.15 यदि दाब बढ़ाया जाय तो हिम का गलनांक 0° से० से अधिक होगा या कम? इसकी प्रागुक्ति के लिए क्या आप ल शातलिए के सिद्धान्त का व्यवहार कर सकते हैं? हिम के आयतन तथा उसके गलने पर बने हुये जल के आयतन की तुलना कीजिए।

१८

विलयनों के गुणधर्म

जल के अनेक विलक्षण गुणधर्मों में से अनेक पदार्थों को विलयित करके **जलीय विलयन** बनाने का भी एक गुणधर्म है। विलयन द्रव्य के अत्यन्त महत्वपूर्ण भेदों में से हैं जो उद्योग तथा जीवन के लिए उपयोगी होते हैं। सागर जलीय विलयन ही है जिसमें सहस्रों रचक हैं, यथा धातुओं तथा अधातुओं के आयन, संकर अकार्बनिक आयन, अन्य विविध कार्बनिक पदार्थ। इसी विलयन में प्रथम जीवित प्राणी विकसित हुआ और इसी विलयन में से उसने अपने विकास एवं जीवन के आवश्यक आयनों एवं अणुओं को ग्रहण किया। कालान्तर में ऐसे प्राणियों का विकास हुआ जो इस जलीय वातावरण को त्यागकर स्थल में चले आए और फिर वायु में चले गए। उन्होंने यह शक्ति ऊतक तरल, रक्त प्लाज्मा (प्लाविका) तथा अन्तराकोशिकी तरलों के रूप में, जो जीवन के लिये आवश्यक आयन तथा अणु से परिपूर्ण होते हैं, जलीय तथा विलयन को अपने साथ वहन करते हुये प्राप्त की।

विलयनों के गुणधर्मों का विस्तारपूर्वक अध्ययन हो चुका है जिससे यह ज्ञात हुआ है कि इनमें से अधिकांश को कतिपय सरल नियमों द्वारा सहसम्बन्धित किया जा सकता है। ये नियम एवं विलयन सम्बन्धी कुछ वर्णनात्मक जानकारी अगले अनुभागों में विवेचित हैं।

18–1 विलयनों के प्रकार—नामतंत्र

अध्याय 1 में विलयन को एक समांग पदार्थ के रूप में जिसका कोई निश्चित संघटन न हो, परिभाषित किया गया है।

अत्यन्त सामान्य विलयन द्रव अवस्था में रहते हैं। उदाहरणार्थ कार्बोनेटीकृत जल कार्बन डाइ आक्साइड का जल में **द्रव विलयन** है। वायु नाइट्रोजन, आक्सिजन, कार्बन डाइ आक्साइड, जलवाष्प तथा उत्तम गैसों का **गैसीय विलयन** है। सिक्के का रजत रजत तथा ताम्र का एक **ठोस विलयन** या **क्रिस्टलीय विलयन** है। इस क्रिस्टलीय विलयन की संरचना क्रिस्टलीय ताम्र के समान होती है, जैसा कि अध्याय 2 में वर्णित है। इसमें परमाणु उसी प्रकार नियमित ढंग से घनाकार सघनतम संकुलन में व्यवस्थित होते हैं, किन्तु रजत के परमाणु तथा ताम्र के परमाणु अधिकांशतः यादृच्छित (अनियमित) क्रम में एक दूसरे का अनुगमन करते हैं।

यदि विलयन में कोई रचक दूसरे रचकों की अपेक्षा अधिक मात्रा में वर्तमान हो तो उसे **विलायक** कहते हैं और दूसरों को **विलेयशील** (विलेय) कहते हैं।

विलेय की सान्द्रता प्रायः प्रति 100 ग्राम विलायक में ग्रामों की संख्या के रूप में अथवा प्रति लिटर विलयन में ग्रामों की संख्या के रूप में व्यक्त की जाती है। कभी कभी इसे प्रति लिटर विलयन में ग्राम सूत्र भारों की संख्या (**सूत्रता**), प्रति लिटर विलयन में ग्राम अणुभारों की संख्या (ग्रामाणुकता) अथवा प्रति लिटर विलयन में ग्राम समतुल्य भारों की संख्या (नार्मलता, नार्मलिटी) के रूप में व्यक्त करने से सुविधा होती है। कभी कभी इन सान्द्रताओं को 1000 ग्राम विलायक के रूप में व्यक्त करते हैं। तब इन सबों को क्रमशः **भार सूत्रता, भार ग्रामाणुकता*** तथा **भार नार्मलता** कहते हैं।

विलयन के प्रति लिटर में विलेय के ग्राम सूत्र भारों की संख्या उसकी **सूत्रता** (फार्मेलिटी, *F*) है।

विलयन के प्रति लिटर में विलेय के ग्रामअणुओं (मोलों) की संख्या उसकी ग्रामाणुकता (मोलैरिटी *M*) है।

विलयन के प्रति लिटर में ग्राम समतुल्य भारों की संख्या उसकी नार्मलता (*N*) है।

यदि किसी पदार्थ के लिये प्रयुक्त सूत्र वही हो जो उसका अणु सूत्र है जिससे विलयन में वर्तमान वास्तविक अणुओं का पता चले तो उसकी सूत्रता (फार्मेलिटी) वही होगी जो उसकी ग्रामाणुकता है। उदाहरणार्थ, सुक्रोस (साधारण शर्करा) $C_{12}H_{22}O_{11}$ का 1 *F* विलयन 1 *M* विलयन होगा। किन्तु सोडियम क्लोराइड, NaCl का 1*F* विलयन NaCl का 1 *M* विलयन नहीं होगा। इस बात को सुस्पष्ट रीति से कहने का ढंग यह होगा कि इसमें 1*M* Na^+ और 1 *M* Cl^- हैं क्योंकि यह पदार्थ विलयन में इन्हीं आयनों में पूर्णतः वियोजित हो जाता है और कोई NaCl अणु वर्तमान नहीं रहते।

उदाहरण 1: 64.11 ग्रा० $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ को जल में विलयित करके विलयन का आयतन 1 लिटर बना लिया गया। इस विलयन का वर्णन कीजिए।

उत्तर: $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ का सूत्र भार 256.43 है अतः इस पदार्थ के अनुसार विलयन 0.25*F* (0.25 सूत्रक) हुआ। किन्तु यह लवण विलयन में पूर्णरूपेण आयनित हो जाता है और मैगनीशियम आयन, Mg^{++} तथा नाइट्रेट आयन, NO_3^- बनते हैं। इस लवण के प्रत्येक सूत्र से एक मैगनीशियम आयन तथा दो नाइट्रेट आयन बनते हैं। अतः यह विलयन Mg^{++} के अनुसार 0.25*M* (0.25 ग्रामाणुक) तथा NO_3^- के अनुसार 0.50*M* है। मैगनीशियम द्विसंयोजक है अतः इसका समतुल्य भार इसके परमाणु भार का आधा हुआ। अतः यह विलयन Mg^{++} आयन के प्रति 0.50*N* (0.50 नार्मल) तथा NO_3^- के प्रति 0.50*N* हुआ।

कुछ कार्यों के लिए विलयन के रचकों की सान्द्रताय उनके ग्राम-अणु अंशों (मोल अंशों) द्वारा व्यक्त की जाती हैं।

किसी अणु-प्रजाति का **ग्रामाणु अंश** (मोल अंश) उस अणु प्रजाति के मोलों की संख्या एवं मोलों की पूर्ण संख्या का अनुपात है। समस्त अणु-प्रजातियों के मोल अंशों का योग इकाई के बराबर होता है।

*कभी-कभी भार ग्रामाणुकता को ग्रामाणवता (मौलैलिटी) कहते हैं। कुछ लेखकों ने प्रति लिटर विलयन में मोलों को ग्रामाणवता कहकर प्रयुक्त किया है किन्तु यह प्रथा सर्वमान्य नहीं हुई।

उदाहरण 2 : साधारण 95% एथिल ऐलकोहल में रचकों के मोल-अंश क्या हैं ?

हल : इस विलयन के प्रत्येक 100 ग्राम में 95 ग्राम एथिल ऐलकोहल (C_2H_5OH, अणुभार 46.07) तथा 5 ग्राम जल (H_2O, अणुभार 18) है। अतः 100 ग्राम विलयन में ऐलकोहल की मोल संख्या $\frac{95}{46.07}=2.06$ होगी, और जल की मोल संख्या $\frac{5}{18}=0.28$ होगी। इस प्रकार मोलों की पूर्ण संख्या 2.34 हुई। ऐलकोहल का मोल अंश, $x_1=\frac{2.06}{2.34}=0.88$ और जल का, $x_2=\frac{0.28}{2.34}=0.12$ हुआ क्योंकि $x_1+x_2=1.00$ ।

ध्यान देने योग्य बात यह है कि एक मोल विलेय को 1 लिटर जल में विलयित करके ठीक से 1*M* जलीय विलयन नहीं तैयार किया जा सकता क्योंकि विलयन का आयतन सामान्यतः विलायक के आयतन से भिन्न होता है, और न यह रचकों के आयतनों के योग के ही बराबर होता है। उदाहरणार्थ, 1 लिटर जल तथा 1 लिटर ऐलकोहल को मिश्रित करने से 1.931 लिटर विलयन प्राप्त होता है। इस प्रकार से आयन में 3.5% का संकुचन होता है।

विलयनों के घनत्व को पहले से बता सकने का कोई साधन नहीं है। महत्वपूर्ण विलयनों के प्रयोगात्मक मानों की सारणियाँ International Critical Table, Hand book of Chemistry and Physics तथा Lange's Handbook जैसे संदर्भ ग्रंथों एवं गुटकों के अन्त में दी रहती हैं।

अभ्यास

18.1 एक 1 लिटर विलयन जिसमें 6.3 ग्राम नाइट्रिक अम्ल, HNO_3, है, बानय गया। HNO_3 का सूत्र भार 63 है।
(अ) HNO_3 विलयन की सूत्रता क्या है ?
(आ) नाइट्रिक अम्ल एक सान्द्र अम्ल है। H^+ तथा NO_3^- के प्रति विलयन की ग्रामाणवता क्या होगी ?

18.2 1 मोल जल (18 ग्रा०), 1 मोल मेथिल ऐल्कोहल (32 ग्रा०), CH_3OH, तथा एक मोल एथिल ऐल्कोहल (46 ग्रा०), C_2H_5OH मिलाकर एक विलयन तैयार किया गया। विलयन में इन तीनों पदार्थों के मोल अंश क्या होंगे ?

18.3 कितने ग्राम $KMnO_4$ तौला जाय कि 0.100*F* का 1 लिटर विलयन बन सके ?

18–2 विलेयता

यदि समय बीतने पर किसी प्रणाली के गुणधर्म स्थिर रहें तो वह प्रणाली **साम्यावस्था** को प्राप्त कही जाती है।

यदि साम्यावस्था में किसी प्रणाली में कोई विलयन रहे और विलयन का एक अवयव विशुद्ध पदार्थ के रूप में हो तो विलयन में इस पदार्थ की सान्द्रता को उस पदार्थ की **विलेयता** कहते हैं। यह विलयन **संतृप्त विलयन** कहलाता है।

उदाहरणार्थ, 0^0 से० पर बोरैक्स (सुहागा) विलयन, जिसमें 100 ग्राम जल में 1.3 ग्रा० अनार्द्र सोडियम टेट्राबोरेट, $Na_2B_4O_7$ रहता है सोडियम टेट्राबोरेट डेकाहाइड्रेट $Na_2B_4O_7.10H_2O$ नामक ठोस पदार्थ के साथ साम्यावस्था में रहता है। रखे रहने पर यह प्रणाली परिवर्तित नहीं होती, और विलयन का संघटन स्थिर रहा आता है। अतः प्रति 100 ग्राम जल में $Na_2B_4O_7.10H_2O$ की विलेयता 1.3 ग्रा० $Na_2B_4O_7$ है। इसे जलयोजन में प्राप्य जल के लिये शुद्ध करने पर 2.5 ग्रा० $Na_2B_4O_7.10H_2O$ प्रति 100 ग्रा० निकलता है।

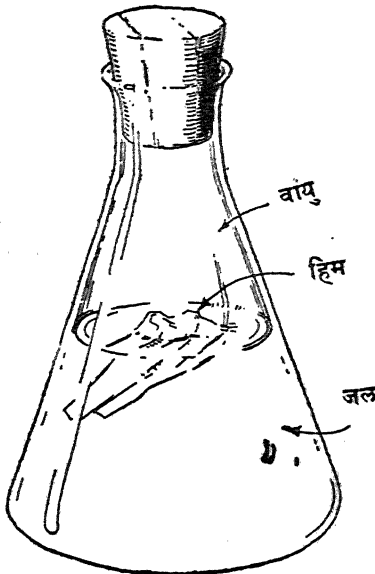
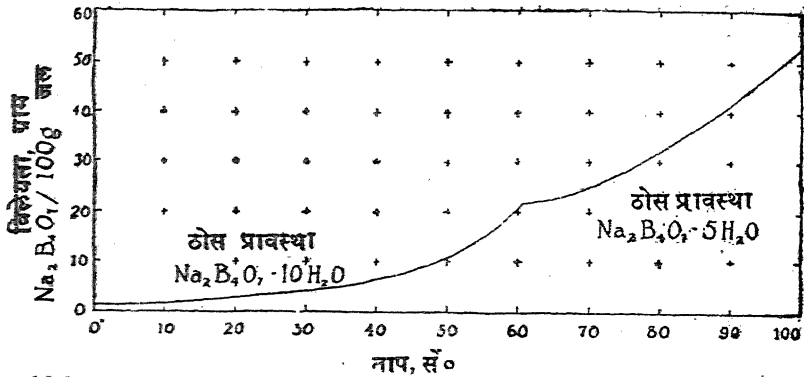
प्रावस्थायें : विलेयता की विवेचना करते समय **'प्रावस्था'** शब्द का व्यवहार करना सुविधाजनक होगा।

प्रावस्था : किसी प्रणाली के समांग भार को जो भौतिक सीमाओं द्वारा अन्य भागों से पृथक् हो **प्रावस्था** कहते हैं।

उदाहरणार्थ, यदि एक पलिघ, जिसमें बर्फ तैर रही हो जल से पूरा न भरा हो, तो पलिघ की अन्तर्वस्तुओं से बनी प्रणाली में तीन प्रावस्थायें होती हैं—ठोस प्रावस्था बर्फ, द्रव प्रावस्था जल तथा गैसीय प्रावस्था वायु (चित्र 18.1)।

किसी प्रणाली में एक प्रावस्था में वे समस्त अंश सम्मिलित होते हैं जिनके गुणधर्म एव संघटन समान होते हैं। इस प्रकार चित्र 18.1 में प्रदर्शित प्रणाली में यदि बर्फ के कई खण्ड होते तो वे कई प्रावस्थायें निर्मित न करके केवल एक ही प्रावस्था, बर्फ प्रावस्था, बनाते।

बोरैक्स की उपर्युक्त संतृप्त विलयन प्रणाली में दो प्रावस्थायें हैं, एक तो विलयन, जो द्रव प्रावस्था है और दूसरी $Na_2B_4O_7.10H_2O$, जो क्रिस्टलीय प्रावस्था है।

ठोस प्रावस्था में परिवर्तन : ताप में वृद्धि के साथ ही $Na_2B_4O_7.10H_2O$ की विलेयता बढ़ जाती है। 60^0 से० पर यह 20.3 ग्रा० $Na_2B_4O_7$ प्रति 100 ग्राम

चित्र 18.1 तीन प्रावस्थाओं वाला तंत्र।

चित्र 18.2 जल में सोडियम टेट्राबोरेट की विलेयता।

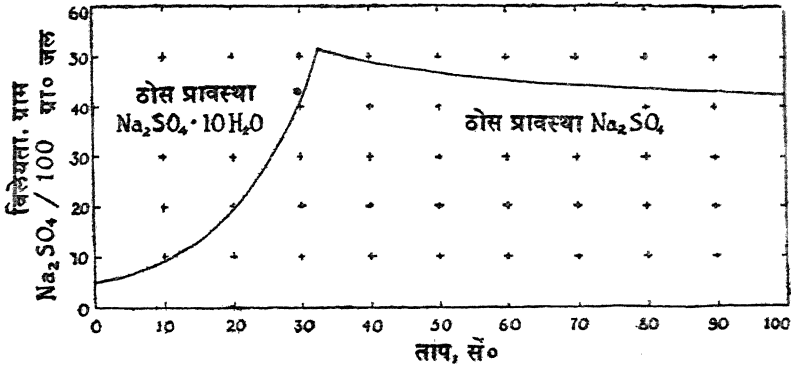
(चित्र18.2) है। यदि इस प्रणाली को 60° से० से कुछ ऊपर गरम किया जाय और कुछ देर तक इसी प्रकार रहने दिया जाय तो एक नवीन घटना घटित होगी। एक तृतीय प्रावस्था, जो क्रिस्टलीय प्रावस्था है जिसका संघटन $Na_2B_4O_7.5H_2O$ है, प्रकट हो जावेगी और द्वितीय ठोस प्रावस्था अदृश्य हो जावेगी। इस ताप पर डेकाहाइड्रेट की विलेयता पेंटाहाइड्रेट की अपेक्षा अधिक होती है, अत: जो विलयन डेकाहाइड्रेट के प्रति संतृप्त था अब पेंटाहाइड्रेट के प्रति अति-संतृप्त होगा और उसमें से पेंटाहाइड्रेट के क्रिस्टल निक्षेपित हो जायेंगे।* इस प्रकार अस्थायी प्रावस्था के विलयन एवं स्थायी प्रावस्था के क्रिस्टलन की प्रक्रिया तब तक चालू रहेगी जब तक कि अस्थायी प्रावस्था समाप्त न हो जाय।

यहाँ पर 61° से० से नीचे डेकाहाइड्रेट पेंटाहाइड्रेट की अपेक्षा कम विलेय है अत: इस ताप के नीचे यही स्थायी प्रावस्था है। दोनों हाइड्रेटों के विलेयता वक्र 61° से० पर काटते हैं और इस ताप के ऊपर विलयन के सम्पर्क में पेंटाहाइड्रेट स्थायी हो जाता है।

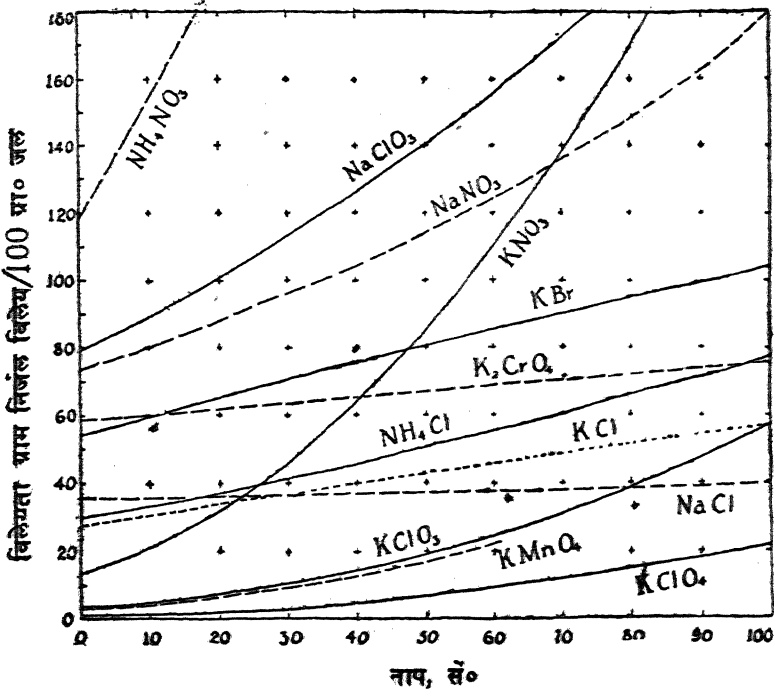
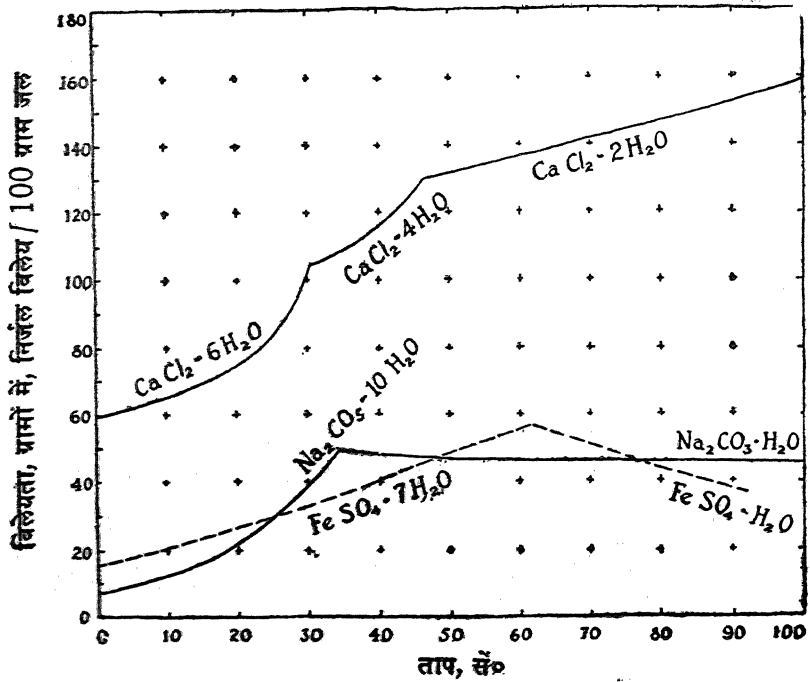
स्थायी ठोस प्रावस्था में जलयोजन के अतिरिक्त अन्य परिवर्तन भी हो सकता है, जैसे कि समचतुर्भुजी गंधक (अध्याय 14) 95.5° से० ताप से नीचे एकनताक्ष गंधक की अपेक्षा उपयुक्त विलायकों में अल्प विलेय है। यही ताप दोनों रूपों के मध्य संक्रमण ताप है। इस ताप के ऊपर एकनताक्ष गंधक कम विलेय है। ऊष्मागतिकी के सिद्धान्तों के अनुसार दोनों रूपों के विलेयता वक्र जिस ताप पर एक दूसरे को काटें उस ताप को सभी विलायकों के लिए एक ही होना चाहिए और जहाँ बाष्प दाब वक्र एक दूसरे को काटते हों, इसे वह भी ताप होना चाहिए।

18-3 ताप पर विलेयता की निर्भरता

ताप में वृद्धि के साथ किसी पदार्थ की विलेयता बढ़ या घट सकती है इसका एक रोचक उदाहरण सोडियम सल्फेट है। सोडियम सल्फेट, $Na_2SO_4.10H_2O$ की विलेयता (32.4° से नीचे स्थायी ठोस दशा) ताप में वृद्धि के साथ ही बढ़ती जाती है जो 0° से० पर 100 ग्राम जल में 5 ग्रा० Na_2SO_4 से बढ़कर 32.4° पर 52 ग्रा० हो जाती है। 32.4°

*कभी-कभी क्रिस्टलन प्रक्रिया के प्रारम्भ करने के लिए "बीजों" (पदार्थ के छोटे क्रिस्टलों) को डालने की आवश्यकता होती है।

चित्र 18.3 जल में सोडियम सल्फेट की विलेयता।

सें० पर स्थायी ठोस प्रावस्था Na_2SO_4 है और ताप में वृद्धि के साथ इस प्रावस्था की विलेयता शीघ्रता से घटने लगती है और 32.4^0 पर 52 ग्रा० से 100^0 सें० पर 42 ग्राम हो जाती है (चित्र 18.3)।

ताप में वृद्धि के साथ अधिकांश लवणों की विलेयता बढ़ती है; कुछ की ($NaCl$, K_2CrO_4) विलेयता ताप में वृद्धि के साथ कुछ ही परिवर्तित होती है और थोड़े से लवण

चित्र 18.4 जल में कतिपय लवणों के विलेयता वक्र।

चित्र 18.5 दो या तीन हाइड्रेट बनाने वाले लवणों के विलेयता वक्र।

ऐसे हैं (जैसे कि Na_2SO_4 तथा $Na_2CO_3 . H_2O$) जिनकी विलेयता घट जाती है (चित्र 18.4 तथा 18.5)।

ऊष्मागतिकी के सिद्धान्तों द्वारा ताप के साथ पदार्थ की विलेयता में परिवर्तन होने (इसकी विलेयता का ताप गुणांक) तथा विलयन ऊष्मा, जो प्रायः संतृप्त विलयन में उस पदार्थ के विलयित होने पर निस्सृत ऊष्मा होती है, के मध्य एक भारात्मक सम्बन्ध स्थापित होता है। **यदि किसी ठोस पदार्थ की विलयन ऊष्मा धनात्मक हो** (अर्थात् यदि पदार्थ को इसके प्रायः संतृप्त विलयन में विलयित करने से ऊष्मा निकले) **तो ताप में वृद्धि लाने से इस ठोस की विलेयता घटती है और यदि विलयन ऊष्मा ऋणात्मक हुई तो विलेयता बढ़ती है।**

यह नियम ल शातलिए के सिद्धान्त से भी निकाला जा सकता है, जिसकी विवेचना पिछले अध्याय में हो चुकी है। यदि किसी निश्चित ताप पर कोई प्रणाली, जिसमें विलेय तथा विलयन हों, साम्यावस्था में हो और यदि ताप बढ़ाया जाय तो इस सिद्धान्त के अनुसार यह साम्यावस्था इस प्रकार से विचलित होगी जिससे कि यह प्रणाली इस अभिक्रिया में से ऊष्मा अवशोषण द्वारा अपने पूर्व ताप को पुनः धारण कर ले। इस विचलन के फलस्वरूप यदि विलयन-ऊष्मा ऋणात्मक हुई तो कुछ और विलेय विलयन में चला जायगा अन्यथा विलयन-ऊष्मा के धनात्मक होने पर विपरीत क्रिया होगी।

माना कि किसी एक ताप पर एक ठोस अपने संतृप्त विलयन के साथ साम्यावस्था में है। अब ताप को थोड़ा बढ़ने दें। यदि विलयन-ऊष्मा ऋणात्मक हुई (जब अधिक पदार्थ

विलयित होता है तो ऊष्मा अवशोषित होती है) तो ठोस प्रावस्था के कुछ ही विलयित होने से प्रणाली शीतल पड़ जावेगी और इसका ताप प्रारम्भिक ताप की ओर गिरेगा। फलत: यह प्रक्रिया घटित होगी और ताप में वृद्धि के साथ ही विलेयता भी बढ़ जावेगी।

अधिकांश लवणों की जल में विलयन-ऊष्मायें, उनकी विलेयता के धनात्मक ताप गुणांक के अनुरूप, ऋणात्मक होती हैं। उदाहरणार्थ, $Na_2SO_4.10\ H_2O$ की जल में विलयन-ऊष्मा–19 किलोकैला० प्रति ग्राम सूत्र भार है। सोडियम क्लोराइड की औपचारिक विलयन ऊष्मा–1.3 किलोकैला० तथा Na_2SO_4 की 5.5 किलोकैला० है।

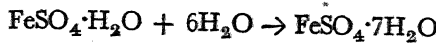
अभ्यास

18.4 चित्र 18.3 से सोडियम सल्फेट की विलेयता 9.0 ग्रा० Na_2SO_4 प्रति 100 ग्राम जल प्रतीत होती है। यदि इस संतृप्त विलयन के 109 ग्रा० को बाष्पीकृत होने दिया जाय तो कितने ग्राम $Na_2SO_4.10H_2O$ क्रिस्टलीय प्रावस्था प्राप्त होगी ?

18.5 (अ) यदि $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ के क्रिस्टलों को जल में विलयित किया जाय तो ऊष्मा मुक्त होगी या अवशोषित होगी (देखिये चित्र 18.5) ?

(आ) यदि $FeSO_4 \cdot H_2O$ के क्रिस्टलों को जल में विलयित किया जाय तो ऊष्मा मुक्त होगी या अवशोषित होगी ?

(इ) क्या आप बता सकते हैं कि निम्न अभिक्रिया में ऊष्मा मुक्त होगी या अवशोषित होगी ?

$$FeSO_4 \cdot H_2O + 6H_2O \rightarrow FeSO_4 \cdot 7H_2O$$

(संकेत—आप ऊर्जा संरक्षण के सिद्धान्त तथा (अ), (आ) के उत्तरों का उपयोग करें)।

18·4 विलेय एवं विलायक की प्रकृति पर विलेयता की निर्भरता

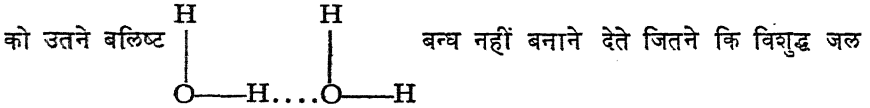
विभिन्न विलायकों में पदार्थों की विलेयतायें विभिन्न होती हैं। फिर भी, विलेयता सम्बन्धी कुछ ऐसे सामान्य नियम हैं जो कार्बनिक यौगिकों में लागू होते हैं।

इनमें एक नियम यह है कि **कोई भी पदार्थ ऐसे विलयाकों में विलयित होना चाहता है जो रासायनिक रूप से उसके समान हों।** उदाहरणार्थ, नैप्थलीन हाइड्रोकार्बन की विलेयता गैसोलीन में, जो हाइड्रोकार्बनों का एक मिश्रण है, उच्च है। इसकी विलेयता एथिल ऐलकोहल, C_2H_5OH में, जिसके अणुओं में हाइड्रोकार्बन की लघु शृंखलायें होती हैं और जिनमें हाइड्रोक्साइड समूह संलग्न होते हैं, कुछ कम है और जल में इसकी विलेयता अत्यल्प है क्योंकि यह हाइड्रोकार्बन से सर्वथा भिन्न होता है। दूसरी ओर, बोरिक अम्ल, $B(OH)_3$, जो एक हाइड्रोक्साइड यौगिक है, जल तथा ऐलकोहल दोनों में जिनमें भी हाइड्रोक्साइड समूह होते हैं, साधारण विलेय है किन्तु गैसोलीन में अविलेय है। वास्तव में, ये तीन विलायक स्वयं भी एक-सी घटना प्रदर्शित करते हैं—गैसोलीन तथा जल दोनों ही ऐलकोहल में मिश्रणीय (विलयशील) हैं जब कि गैसोलीन तथा जल परस्पर अत्यल्प मात्रा में विलयित होते हैं।

इन सब तथ्यों की व्याख्या इस प्रकार है :—

हाइड्रोकार्बन समूह हाइड्रोकार्बन समूहों को समान अणु भार वाले अन्य पदार्थों की अपेक्षा शिथिलता पूर्वक ही आकर्षित करते हैं, जैसा कि हाइड्रोकार्बनों के न्यून गलनांकों

एवं क्वथनांकों द्वारा स्पष्ट है। दूसरी ओर, हाइड्रोक्साइड समूह एवं जल के अणु अत्यन्त शक्तिशाली अन्तराणुक आकर्षण प्रदर्शित करते हैं। जल के गलनांक एवं क्वथनांक अन्य किसी कम अणु भार वाले पदार्थ की तुलना में अत्यधिक होते हैं। यह बलिष्ट आकर्षण O—H बन्धों के आंशिक आयनिक स्वभाव के कारण होता है जिसके कारण परमाणुओं में विद्युत् आवेश स्थापित रहता है। तब धनावेशित हाइड्रोजन परमाणु दूसरे अणुओं के ऋणात्मक आक्सिजन परमाणुओं की ओर आकृष्ट होकर हाइड्रोजन बन्ध का निर्माण करते हैं और अणुओं को दृढ़तापूर्वक परस्पर बाँधे रहते हैं (अध्याय 17)। गैसोलीन अथवा नैप्थ-लीन जसे पदार्थों का जल में विलयित न होने का कारण यह है कि विलयन में इनके अणु जल को उतने बलिष्ट

```
H           H
|           |
|           |
O——H....O——H
```

बन्ध नहीं बनाने देते जितने कि विशुद्ध जल में। दूसरी ओर, बोरिक अम्ल जल में विलेय है क्योंकि जल–जल बन्धों की संख्या में जो कमी होती है उसकी संपूर्ति जल अणुओं एवं बोरिक अम्ल अणुओं के हाइड्रोक्साइड समूहों के मध्य बलिष्ट हाइड्रोजन बन्धों के निर्माण द्वारा हो जाती है।

18-5 लवणों तथा हाइड्रोक्साइडों की विलेयता

अकार्बनिक रसायन, विशेषतया गुणात्मक विश्लेषण, के अध्ययन में सामान्य पदार्थों की सन्निकट विलेयता की जानकारी उपयोगी होती है। विलेयता के सरल नियम नीचे दिये जा रहे हैं : ये नियम सामान्य धनायनों, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Zn^{++}, Ag^+, Cd^{++}, Sn^{++}, Hg_2^{++}, Hg^{++} तथा Pb^{++} के यौगिकों में लागू होते हैं। "विलेय" का अर्थ यह होता है कि विलेयता लगभग 1 ग्रा० प्रति 100 मिली० (स्थूल रूप में धनायन के प्रति $0.1M$) है और 'अविलेय" का अर्थ है कि विलेयता लगभग 0.1 ग्रा० प्रति 100 मिली० (लगभग $0.01M$) है। जिन पदार्थों की विलेयतायें इन सीमाओं के भीतर या सन्निकट होती हैं वे **अत्यल्प (अल्पतम) विलेय** कहे जाते हैं।

प्रमुख विलेय पदार्थों का वर्ग

सभी **नाइट्रेट** विलेय हैं।

सभी **ऐसीटेट** विलेय हैं।

रजत, मरक्यूरस पारद (पारद जिसकी आक्सीकरण संख्या +1 है), तथा सीसे के अतिरिक्त अन्य सभी तत्वों के **क्लोराइड, ब्रोमाइड** तथा **आयोडाइड** विलेय हैं। $PbCl_2$ तथा $PbBr_2$ ठंडे जल में अल्पतम विलेय हैं (20° से० पर 1 ग्राम प्रति 100 मिली०) किन्तु गरम जल में अधिक विलेय हैं (100° से० पर क्रमशः 3 ग्रा०, 5 ग्रा० प्रति 100 मिली०)। बैरियम, स्ट्रांशियम तथा सीसे के सल्फेटों के अतिरिक्त सभी **सल्फेट** विलेय हैं। $CaSO_4$, Ag_2SO_4 तथा Hg_2SO_4 (मरक्यूरस सल्फेट) अल्पतम विलेय हैं। $Na{\cdot}Sb(OH)_6$ (सोडियम ऐंटीमोनेट), K_2PtCl_6 (पोटैसियम हेक्साक्लोरोप्लैटिनेट), $(NH_4)_2PtCl_6$, $K_3CO(NO_2)_6$ (पोटैसियम कोबैल्टीनाइट्राइट) तथा $(NH_4)_3CO(NO_2)_6$ के अतिरिक्त, **सोडियम, पोटैसियम** तथा **ऐमोनियम** के सभी लवण विलेय हैं।

अविलेय पदार्थों का वर्ग

क्षारीय धातुओं, ऐमोनियम तथा बेरियम के हाइड्रोक्साइडों के अतिरिक्त सभी **हाइड्रोक्साइड** अविलेय हैं। $Ca(OH)_2$ तथा $Sr(OH)_2$ अल्पतम विलेय हैं।

क्षारीय धातुओं तथा ऐमोनियम के कार्बोनेटों तथा फास्फेटों को छोड़कर शेष समस्त सामान्य **कार्बोनेट** तथा **फास्फेट** अविलेय हैं। अनेक हाइड्रोजन कार्बोनेट तथा फास्फेट यथा $Ca(HCO_3)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$ इत्यादि विलेय हैं।

क्षारीय धातुओं, ऐमोनियम तथा क्षारीय मृदा धातुओं के सल्फाइडों को छोड़कर शेष सभी **सल्फाइड** अविलेय हैं ।*

18–6 दाब पर विलेयता की निर्भरता

द्रवों में क्रिस्टलीय अथवा द्रव पदार्थों की विलेयता पर दाब परिवर्तन का प्रभाव सामान्यतया बहुत कम होता है । उदाहरणार्थ, 25° से० पर 1000 वायु० दाब होने से जल में सोडियम क्लोराइड की विलेयता 35.9 ग्रा०/100 ग्राम जल से 37.0 ग्रा०/100 ग्राम जल हो जाती है।

किन्तु किसी द्रव में गैस की विलेयता (विलयित गैस का भार) दाब में वृद्धि के साथ काफी बढ़ जाती है। निम्न दाबों पर यह **गैस दाब के अनुक्रमानुपाती है (हेनरी का नियम,** जिसे ब्रिटेन के रसायनज्ञ विलियम हेनरी (1775-1836) ने सन् 1803 में खोज निकाला था)। यदि गैस मिश्रण के रूप में होती है तो मिश्रण के प्रत्येक अवयव की विलेयता उसके आंशिक दाब के पृथक् पृथक् समानुपाती होगी।

उदाहरणार्थ, 18° से० तथा 1 वायु० दाब पर जल में आक्सिजन की विलेयता 46 मिग्रा०/लिटर तथा 10 वायु दाब पर 460 मिग्रा०/लि० है । ध्यान देने की बात यह है कि यद्यपि 1 लिटर जल में विलयित आक्सिजन की मात्रा 1 वायु० की अपेक्षा 10 वायु० पर 10 गुनी है किन्तु इस व्यवहृत दाब पर आक्सिजन का आयतन समान ही है।

जल में अधिकांश गैसों की विलेयतायें आक्सिजन की ही कोटि तक पहुँचती हैं । इसके अपवाद स्वरूप वे गैसें हैं जो या तो जल में रासायनिक रूप में संयोग करती हैं अथवा अधिक मात्रा में आयनों में वियोजित हो जाती हैं। ऐसी गैसें कार्बन डाइ आक्साइड, हाइड्रोजन सल्फाइड, सल्फर डाइ आक्साइड तथा ऐमोनिया हैं जो अत्यधिक विलेय हैं।

अभ्यास

18.6 यह ऊपर कहा जा चुका है कि 18° पर यदि आक्सिजन का दाब 1 वायु० हो तो 1 लिटर जल में 46 मिग्रा० आक्सिजन विलयित हो सकती है और 10 वायु० दाब पर 460 मिग्रा०।

(अ) मानक अवस्थाओं पर आक्सिजन के इन भारों के क्या आयतन होंगे ?

(आ) 18° पर क्या आयतन होंगे और 1 वायु० तथा 10 वायु० दाब पर इनके पृथक् पृथक् दाब क्या होंगे ?

*ऐल्यूमिनियम तथा क्रोमियम के सल्फाइड जल द्वारा जल अपघटित होकर $Al(OH)_3$ तथा $Cr(OH)_3$ अवक्षेपित करते हैं ।

18-7 विलयनों के हिमांक एवं क्वथनांक

यह भलीभाँति ज्ञात है कि किसी विलयन का हिमांक विशुद्ध विलायक की अपेक्षा न्यूनतर होता है। उदाहरणार्थ, शीतकाल के समय आटोमोबाइलों के विकिरक (रेडिएटर) जल को जमने से बचाने के लिए उसमें ऐल्कोहल, ग्लिसरॉल या एथिलीन ग्लाइकॉल जैसा कोई विलेय मिला दिया जाता है। विलेय द्वारा हिमांक को कम करने का सिद्धान्त शीतलन के लिये लवण-हिम-मिश्रण के प्रयोग में भी काम करता है जैसे कि आइसक्रीम के जमाते समय। यहाँ पर लवण जल में विलयित होकर ऐसा विलयन बनाता है जो जल के हिमांक से कम ताप पर हिम के साथ साम्यावस्था स्थापित कर लेता है।

यह प्रयोग द्वारा ज्ञात किया गया है कि एक तनु विलयन के हिमांक का अवनमन विलेय की सान्द्रता का समानुपाती है। सन् 1883 में फ्रांसीसी रसायज्ञ फ्रांस्वा मैरी राउल्ट (1830–1901) ने एक उपयोगी खोज की कि विभिन्न विलेयों द्वारा जन्य भार-ग्रामाणुक हिमांक अवनमन किसी दिये हुये विलायक के लिए समान होता है। इस प्रकार जल में निम्न विलेयों की 0.1 M सान्द्रताओं के लिये निम्न हिमांक प्रेक्षित किये गये :

हाइड्रोजन परऑक्साइड	H_2O_2	-0.186^0 से०
मेथैनॉल	CH_3OH	-0.181
एथेनॉल	C_2H_5OH	-0.183
डेक्स्ट्रोस	$C_6H_{12}O_6$	-0.186
सुक्रोस	$C_{12}H_{22}O_{11}$	-0.188

जल का **भार ग्रामाणुक हिमांक** स्थिरांक 1.86^0 से० है, और प्रति 1000 ग्राम जल में C मोल विलेय वाले विलयन का हिमांक $-1.86\,C$ अंश से० होगा। अन्य विलायकों के लिये इस स्थिरांक के मान निम्न प्रकार हैं :

विलायक	हिमांक	भार ग्रामाणुक* हिमांक स्थिरांक
बेंजीन	5.6^0 से०	4.90^0
ऐसीटिक अम्ल	17	3.90
फोनॉल	40	7.27
कैम्फर	180	40

*ग्रामअणु प्रति 1000 ग्राम विलायक पर

हिमांक विधि द्वारा अणु भार का निश्चयन

विलयन के रूप में पदार्थों के अणु भार निश्चित करने के लिए हिमांक विधि अत्यन्त उपयोगी है। कैम्फर का स्थिरांक अत्यधिक होने के कारण कार्बनिक पदार्थों के अध्ययन में उसका विशेष महत्व है।

उदाहरण 4 : 20 ग्रा० बेंजीन में 0.244 ग्रा० बेंजोइक अम्ल के विलयन का हिमांक 5.232^0 से० प्रेक्षित किया गया और विशुद्ध बेंजीन का 5.478^0। इस विलयन में बेंजोइक अम्ल का अणु भार क्या होगा ?

हल : विलयन में $\frac{0.244 \times 1000}{20} = 12.2$ ग्रा० बेंजोइक अम्ल / 1000 ग्राम विलायक में है। 1000 ग्राम विलायक में विलेय की मोल संख्या प्रेक्षित हिमांक अवनमन से, जो 0.246° से० है ज्ञात की जाती है और यह $\frac{0.246}{4.90} = 0.0502$ है । अतः अणुभार $\frac{12.2}{0.0502} = 243$ हुआ। इस उच्च मान (बेंजोइक अम्ल C_6H_5COOH का सूत्र भार 122.05 हुआ) की व्याख्या यह है कि इस विलायक में वह द्विगुण अणु $(C_6H_5COOH)_2$ बनाता है।

विद्युत्अपघटनी वियोजन के प्रमाण

विद्युत्अपघटनी वियोजन (अनुभाग 6.7) सिद्धान्त की पुष्टि में आरेनियस ने जो सबसे प्रबल प्रमाण प्रस्तुत किया वह यह था कि लवण-विलयनों का हिमांक अवनकन अवियोजित अणुओं के लिए परिकलित मान से पर्याप्त अधिक था। NaCl या $MgSO_4$ जैसे लवण के अत्यन्त तनु विलयन में प्रेक्षित अवनमन से 2 गुना और Na_2SO_4 या $CaCl_2$ जैसे लवण की अपेक्षा आशा से 3 गुना अधिक निकला। इन परिणामों की व्याख्या के लिये आरेनियस ने कल्पना की कि NaCl तथा $Mg\ SO_4$ प्रति मोल पर दो आयन (Na^+ तथा Cl^-, Mg^{++} तथा SO_4^{--}) बनाते हैं जब कि $Na_2\ SO_4$ और $CaCl_2$ तीन आयन ($2\ Na^+$ तथा SO_4^{--}, Ca^{++} तथा $2\ Cl^-$)।

क्वथनांक का उन्नयन

किसी विलयन का क्वथनांक विशुद्ध विलायक के क्वथनांक से इतनी मात्रा में अधिक होता है जो विलेय की भार ग्रामाणुक सान्द्रता की समानुपाती हो। नीचे कुछ महत्वपूर्ण विलायकों के समानुपातिकता गुणक के मान, ग्रामाणु क्वथनांक स्थिरांक दिये जा रहे हैं। किसी विलयन के क्वथनांक मापनों को विलेय के अणुभार प्राप्त करने के लिए उसी प्रकार प्रयुक्त किया जा सकता है जिस प्रकार कि हिमांक-परिमापन।

विलायक	क्वथनांक	ग्रामाणुक* क्वथनांक स्थिरांक
जल	100° से०	0.52° से०
एथिल ऐलकोहल	78.5	1.19
एथिल ईथर	34.5	2.11
बेंजीन	79.6	2.65

*भार ग्रामाणुक

अभ्यास

18.7 एक प्रयोग द्वारा यह ज्ञात किया गया कि 100 ग्रा० बेंजीन में किसी अज्ञात कार्बनिक यौगिक के 12.8 ग्रा० विलयन का हिमांक विशुद्ध बेंजीन के हिमांक से 0.49° निम्न है। इस यौगिक का अणुभार क्या होगा ?

18.8 (क) KCl के 0.01 F जलीय विलयन का हिमांक -0.037° से० है। इस तथ्य से आरेनियस के आयनन सिद्धान्त का कैसे समर्थन होता है?

(ख) इस विलयन का क्वथनांक क्या होगा?

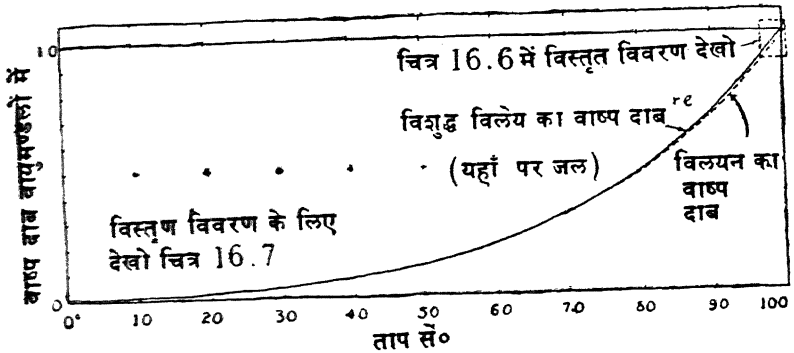
18-8 विलयनों का बाष्प दाब : राओल्ट का नियम

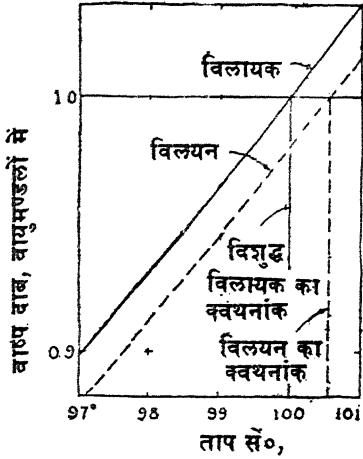
सन् 1887 में राओल्ट ने प्रयोग द्वारा यह ज्ञात किया कि किसी तनु विलयन के साथ साम्यावस्था में विलायक बाष्प का आंशिक दाब उस विलयन में विलायक के मोल अंश के अनुक्रमानुपाती होता है। इसे निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है :

$$p = p_0 x$$

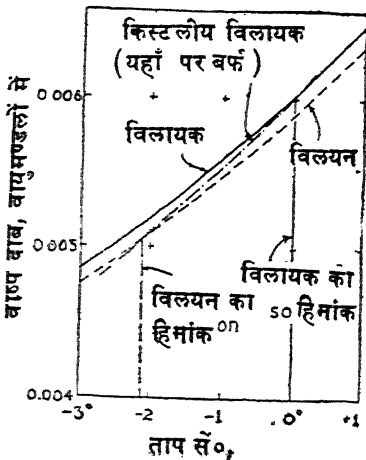
जिसमें p विलयन के ऊपर विलायक का आंशिक दाब है, p_0 विशुद्ध विलायक का बाष्प दाब है और x विलयन में विलायक का मोल अंश है जिसकी परिभाषा इस अध्याय के प्रथम अनुभाग में दी जा चुकी है। इस समीकरण की अणुगतिक व्याख्या यह कह कर की जा सकती है कि विलयन के पृष्ठ से अदृश्य होने वाले विलायक अणुओं की संख्या विशुद्ध विलायक की संगत पृष्ठ से x गुना है; फलतः गैस प्रावस्था के साथ साम्यावस्था तभी प्राप्त होगी जब पृष्ठ पर प्रहार करने वाले गैस अणुओं की संख्या साम्यावस्था पर विशुद्ध विलायक के पृष्ठ पर प्रहार करने वाले अणुओं के x गुना होगी।

राओल्ट के नियम से हिमांक अवनमन तथा क्वथनांक उन्नयन की व्युत्पत्ति

हिमांक अवनमन एवं क्वथनांक उन्नयन सम्बन्धी नियमों को राओल्ट के नियम से निम्न प्रकार व्युत्पन्न किया जा सकता है। सर्वप्रथम हम क्वथनांक उन्नयन पर विचार करेंगे। चित्र 18.6 का ऊपरी वक्र विशुद्ध विलायक के बाष्प दाब को ताप के फलन के रूप में प्रदर्शित करता

चित्र 18.6 0° से० से 100° से० के परास में जल के बाष्प-दाब वक्र।

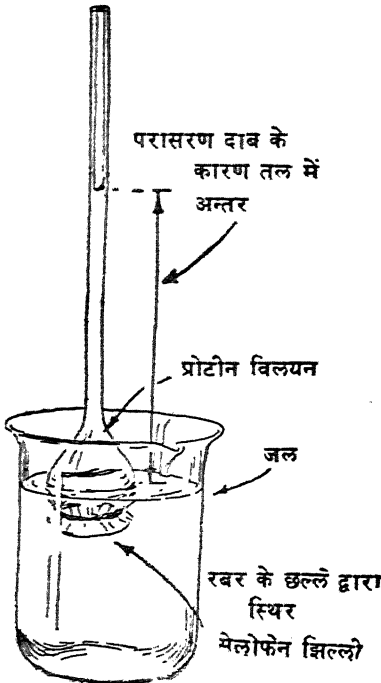
है। वह ताप जिस पर बाष्प दाब 1 वायु० हो जाता है, विशुद्ध विलायक का क्वथनांक होता है। निचला वक्र अबाष्पशील विलेय के विलयन का बाष्प दाब प्रदर्शित करता है। राओल्ट के नियम के अनुसार यह आवश्यक है कि यह विशुद्ध विलायक के वक्र से इतनी मात्रा में नीचे हो कि जो विलेय की ग्रामाणव (मोलल) सान्द्रता के समानुपाती हो और यही वक्र सभी विलेयों के साथ मान्य हो जिसमें मोलल सान्द्रता ही सार्थक मात्रा हो। यह वक्र 1 वायुमण्डल रेखा को ऐसे ताप पर काटती है जो विलायक के क्वथनांक से इतनी मात्रा में अधिक होता है कि वह विलेय की मोलल सान्द्रता (तनु विलयनों के लिए) के समानुपाती होता है, जैसा कि क्वथनांक नियम में व्यक्त किया गया है (चित्र 18.7)।

चित्र 18.7 क्वथनांक के निकट जल तथा एक जलीय विलयन के वाष्प दाब वक्र जिससे विलयन के क्वथनांक का उन्नयन प्रदर्शित होता है ।

हिमांक अवनमन के लिये इसी प्रकार का तर्क दिया जा सकता है। चित्र 18.8 में क्रिस्टलीय अवस्था में और द्रव अवस्था में विशुद्ध विलायक के वाष्प दाब वक्र एक दूसरे को विशुद्ध विलायक के हिमांक पर काटते हैं। इससे उच्च ताप पर क्रिस्टल का वाष्प दाब द्रव की अपेक्षा अधिक होता है। अतः इसके सापेक्ष वह अस्थायी होता है और अधिक निम्न तापों पर स्थायित्व का यह सम्बन्ध पलट जाता है। विलयन का वाष्प दाब वक्र, जो विशुद्ध विलायक (द्रव) के नीचे स्थिर है क्रिस्टल वक्र को विशुद्ध विलायक के गलनांक से कम ताप पर काटता है। यही विलयन का गलनांक है।

ध्यान देने की बात यह है कि यहाँ यह कल्पना की गई है कि विलयन के हिमीभवन (जमने) से प्राप्त ठोस प्रावस्था विशुद्ध विलायक होती है। यदि क्रिस्टलीय विलयन बने, जैसा कभी कभी होता है, तो हिमांक का नियम लागू नहीं होता।

18.8 हिमांक के निकट जल, बर्फ तथा जलीय विलयन के वाष्प दाब वक्र जिनमें विलेय के हिमांक का अवनमन देखा जाता है।

18·9 विलयनों का परासरण दाब

यदि रक्त के लाल कणों को विशुद्ध जल में रखा जाय तो वे फूल कर गोले हो जाते हैं और अन्त में फूट जाते हैं। यह इस कारण से है कि कोशिकाभित्ति जल के प्रति प्रवेश्य है किन्तु कोशिका विलयन के कतिपय विलेयों (मुख्यतः हीमोग्लोबिन, जो लाल कोशिकाओं का लाल प्रोटीन है) के प्रति अप्रवेश्य। दोनों द्रवों के मध्य साम्यावस्था की अवस्था (जल बाष्प दाब की समानता) प्राप्त होने के प्रयास में ही जल कोशिका में प्रवेश करता है। यदि कोशिका भित्ति काफी प्रबल हुई तो यह साम्यावस्था तभी प्राप्त होगी जब कोशिका का द्रवस्थितिक दाब एक निश्चित मान प्राप्त कर लेगा जिस पर विलयन का जल बाष्प दाब कोशिका के बाहर के विशुद्ध जल के बाष्प दाब के समतुल्य हो। साम्यावस्था का यह द्रवस्थितिक दाब विलयन का **परासरण दाब** कहलाता है।

अर्ध पारगम्य झिल्ली वह झिल्ली है जिसमें अत्यन्त छोटे छोटे छेद होते हैं जिनमें से होकर विलायक के अणु तो निकल जाते हैं किन्तु विलेय के अणु नहीं निकल पाते। परासरण दाब मापने के लिए एक उपयोगी अर्धपारगम्य झिल्ली का निर्माण बिना ग्लेज किये हुए चीनी मिट्टी के प्याले के छिद्रों में क्यूप्रिक फेरोसायनाइड $Cu_2Fe(CN)_6$ के अवक्षेपण द्वारा किया जाता है जो उच्च दाबों को सह सकती है। इस प्रकार 250 वायु० से अधिक दाब तक के ठीक ठीक परिमापन किए गये हैं। यदि परासरण दाब अधिक न हो तो सेलोफेन की झिल्लियाँ काम में लाई जा सकती है (चित्र 18.9)।

चित्र 18.9 किसी विलयन के परासरण दाब का मापन।

प्रयोगों द्वारा यह देखा गया है कि किसी एक तनु विलयन का परासरण दाब

$$\pi V = n_1 RT$$

समीकरण की तुष्टि करता है जिसमें n_1 विलेय की मोलसंख्या है जो V आयन में वर्तमान हों, π परासरण दाब है, R गैसस्थिरांक तथा T परम ताप है। इस सम्वन्ध को वाण्टहाफ ने सन् 1887 में खोज निकाला था। यह विलक्षण बात है कि यह समीकरण आदर्श गैस समीकरण के विल्कुल अनुरूप है—वाण्टहाफ ने विलयित पदार्थ एवं गैस की समानता पर बल दिया।

अकार्बनिक पदार्थों एवं सरल कार्बनिक पदार्थों के लिए परासरण विधि द्वारा अणुभार का निश्चयन अन्य विधियों, जैसे कि हिमांक अवनमन का परिमापन, की अपेक्षा लाभकारी नहीं, फिर भी, अत्युच्च अणु भार वाले पदार्थों के लिए यह उपयोगी ज्ञात हुआ है। सन् 1925 में सर्व प्रथम एडैर ने इस विधि द्वारा हीमोग्लोबिन का अणुभार निश्चयपूर्वक ज्ञात किया। एडैर द्वारा प्राप्त मान 68000 की पुष्टि पराअपकेन्द्रित्र (अल्ट्रासेंट्रीफ्यूज) द्वारा किये गये परिमापनों एवं एक्स-किरण विवर्तन विधि द्वारा हीमोग्लोबिन क्रिस्टल सम्बन्धी अनुसन्धान से की जा चुकी है। विभिन्न प्रजाति के पशुओं के रक्त में विभिन्न प्रकार के हीमोग्लोबिन का अणुभार एक सा पाया गया है।

18-10 कोलायडीय विलयन

टामस ग्राहम (1804–69) ने सन् 1860 के आसपास यह ज्ञात किया कि कुछ पदार्थ, जैसे कि सरेस (ग्लू), जिलैटिन, ऐल्बुमिन, स्टार्च इत्यादि विलयन रूप में अत्यन्त मन्द गति से विसरित होते हैं। इनकी विसरण गतियाँ साधारण विलेयों (लवण, शर्करा, इत्यादि) के एक शतांश से भी कम होती हैं। ग्राहम ने यह भी ज्ञात किया कि इन दो प्रकार के पदार्थों में चर्मपत्र (पार्चमेण्ट कागज़) या कोलोडियन जैसी झिल्ली के आरपार निकलने की क्षमतायें काफी भिन्न होती हैं। यदि शर्करा तथा सरेस (ग्लू) के विलयन को कोलोडियन या सेलोफेन के थैले में भर लिया जाय और फिर थैले को बहते जल की धारा में रख दिया जाय तो शर्करा शीघ्र ही थैले से अपोहित होकर जल में चली जाती है और सरेस (ग्लू) पीछे रह जाता है। अपोहन की यह विधि इन दो प्रकार के पदार्थों को पृथक् करने में अत्यन्त उपयोगी है।

अब हम यह मानने लगे हैं कि झिल्ली के रंध्रों में से होकर निकलने की क्षमता एवं विसरण वेगों में इस प्रकार के अन्तर विलेय अणुओं के आकार में अन्तरों के कारण होते हैं। ग्राहम का विचार था कि साधारण, सरलतापूर्वक क्रिस्टलनीय पदार्थों एवं मन्द गति से विसरणशील अनापोहित पदार्थों (जिन्हें वह क्रिस्टलित नहीं कर सका) के मध्य कोई गहरा अन्तर होगा। उसने दूसरे प्रकार के पदार्थों को, साधारण **क्रिस्टलीय** अंतर्विरोध की दृष्टि से उन्हें **कोलायड**, (जो ग्रीक शब्द कोला= ग्लू (सरेस) से आया है) कहा। आधुनिक प्रचलन के अनुसार **कोलायड अत्यन्त दीर्घ अणुओं से युक्त पदार्थ हैं।**

कुछ कोलायडों में अणु सुस्पष्ट होते हैं, जिनके अणुभार स्थिर एवं अणु रूप निश्चित होते हैं जिससे वे क्रिस्टलीय सारणी (पंक्ति) में पुंजीभूत हो जाते हैं। क्रिस्टलीय प्रोटीनों में अंडे का ऐल्बुमिन (अणु भार 43000) तथा हीमोग्लोबिन (अणु भार 68000) सम्मिलित हैं।

किसी ठोस या द्रव को जो सामान्यतया अविलेय हो, जैसे कि स्वर्ण, फेरिक आक्साइड, आर्सीनियस सल्फाइड इत्यादि, उसे किसी विलायक में परिक्षेपित करके भी कोलायडीय विलयन

तैयार किये जाते हैं। इस प्रकार के कोलायडीय विलयन में परिक्षेपित पदार्थ के अत्यन्त सूक्ष्म कण होते हैं; वे इतने सूक्ष्म होते हैं कि उनकी तापगति (ब्राउनीय गति) उन्हें पृथ्वी के गुरुत्वाकर्षी क्षेत्र में नीचे बैठने नहीं देती।

18-11 आयनों की सक्रियतायें

विद्युत्अपघटनी विलयनों के आयन सिद्धान्त के विकासकाल में यह मान्य हुआ कि ऐसे विलयनों के प्रेक्षित हिमांक अवनमन यद्यपि संगत अवियोजित विलेय के अणुओं की तुलना में अधिक होता है किन्तु इतना नहीं जितना कि पूर्ण आयनन से आशा की जाती है। उदाहरणार्थ, KBr के $0.1F$ विलयन का हिमांक -0.345° से० है। जल का हिमांक स्थिरांक 1.86° है, अतः इतने अवनमन के लिए आवश्यक है कि विलेय के 0.185 मोल प्रभावशाली हों, जो कि KBr के उपस्थित सूत्रों की संख्या से 85% से कम नहीं और 100% से अधिक नहीं है। अनेक वर्षों तक यह सोचा जाता रहा कि इस प्रकार के तथ्यों से लवण का आंशिक रूप में आयनन ही प्रदर्शित होता है। इस प्रसंग में KBr केवल 85% आयनित हुआ है अतः विलयन में K^+ की सान्द्रता $0.085M$ तथा Br^- की $0.085M$ है और अवियोजित KBr की सान्द्रता $0.015M$ है।

तब सन् 1904 के लगभग यह देखा गया कि लवणों तथा सान्द्र अम्लों के विलयनों के अनेक गुणधर्म (यथा उनके रंग) यह बताते हैं कि **अधिकांश लवणों एवं सान्द्र अम्लों के तनु विलयन पूर्णरूप से** हो **आयनित होते हैं**। सन् 1923 में, जब डेबाई और हुकेल ने विलयन में आयनों की अन्तराक्रियाओं से सम्बन्धित भारात्मक सिद्धान्त का विकास किया, तबसे इस दृष्टिकोण को सर्वसम्मत से स्वीकृत किया जाने लगा है। यह सिद्धान्त "**डेबाई हुकेल का विद्युत्अपघट्य सिद्धान्त**" कहलाता है।

पोटैसियम ब्रोमाइड जैसे सान्द्र विद्युत्अपघट्य द्वारा पूर्ण आयनन के लिये परिकलित अवनमन की अपेक्षा निम्नतर हिमांक अवनमन प्रदर्शित करने की व्याख्या इस प्रकार की जाती है कि आयनों के मध्य प्रवल **विद्युत् बल** कार्यशील होते हैं जो उनकी प्रभावात्मकता को कम कर देते हैं जिसके कारण उनके विलयनों के गुणधर्म चरम तनुता को छोड़कर आदर्श विलयन के गुणधर्मों से भिन्न होते हैं। अन्तरायनिक आकर्षण आयनों की **सक्रियता** को उनकी सान्द्रता से भी न्यून मान तक घटा देता है।

जिस गुणक के द्वारा आयन सान्द्रता को गुणित करके आयन सक्रियता प्राप्त की जाती है, वह **सक्रियता गुणांक** कहलाता है। केवल एक-संयोजक आयनों वाले समस्त सान्द्र विद्युत् अपघट्यों (HCl, NaCl, KNO_3 इत्यादि) के लिए इसके मान $0.1F$ पर 0.80, $0.01F$ पर 0.90 तथा $0.001F$ पर 0.96 के लगभग हैं और अत्यन्त तनु विलयनों के साथ ही ये मान इकाई के सन्निकट होते हैं। ये सक्रियता गुणांक रासायनिक साम्यावस्था के सम्बन्ध में महत्वपूर्ण हैं, जिसकी विवेचना बाद में होगी।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

विलयन, विलायक, विलेय। सूत्रता (फार्मेलिटी) ग्रामाणुकता, सामान्यता (नार्मेलिटी), भार-सूत्रता, इत्यादि। मोलअंश।

साम्यावस्था, संतृप्त विलयन, ठोस प्रावस्था के संघटन में परिवर्तन, विलेयता के ताप गुणांक एवं विलयन ऊष्मा के मध्य सम्बन्ध—ल शातलिए के सिद्धान्त का व्यवहार। विलेय एवं विलायक की प्रकृति के अनुसार विलेयता : "समान द्वारा समान का विलयन"।

सामान्य लवणों की विलेयता के नियम, द्रवों में गैसों की विलेयता—हेनरी का नियम। दो विलायकों के बीच विलेय का विभाजन।

मोल अंश और विलयनों के बाष्प दाब में सम्बन्ध—राओल्ट का नियम, हिमांक अवनमन तथा क्वथनांक उन्नयन। परासरण दाब। आयनों की सक्रियता।

कोलायड : कोलायडीय विलयन, अपोहन।

अभ्यास

18.9 एक सतृप्त लवण विलयन (20^o से०) में प्रति 100 ग्राम जल में 35.1 ग्रा० NaCl है। इसकी भार सूत्रता क्या होगी? विलयन का घनत्व 1.197 ग्रा० मिली० है। इसकी सूत्रता क्या होगी?

18.10 HCl के 3 भार F विलयन को 3 भार F NaOH द्वारा उदासीन किया गया। परिणामी विलयन में NaCl की भार सूत्रता क्या होगी?

18.11 एक गैसीय विलयन, एक द्रव विलयन तथा एक क्रिस्टलीय विलयन का उदाहरण बताइये।

18.12 एक विलयन के प्रति 1000 मिली० विलयन में 10.00 ग्राम अजल क्यूप्रिक सलफेट वर्तमान है। $CuSO_4$ के प्रति इस विलयन की क्या सूत्रता होगी?

18.13 निम्न विलयनों में से प्रत्येक अवयव का मोल अंश परिकलित कीजिये :

(क) 10.00 ग्रा० कार्बन टेट्राक्लोराइड, CCl_4, में 1.000 ग्रा० क्लोरोफार्म, CCl_3।

(ख) 25 ग्रा० बेंजीन में 1.000 ग्रा० ऐसीटिक अम्ल $C_2H_4O_2$। यह स्मरण रहे कि बेंजीन विलयन में ऐसीटिक अम्ल द्विलक, $(C_2H_4O_2)_2$, के रूप में रहता है।

18.14 शतत् क्वथनकारी हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का घनत्व 1.10 ग्रा०/मिली० है। इसमें 20.24% HCl है। विलयन में HCl की भार-ग्रामाणुकता, आयतन ग्रामाणुकता तथा मोल अंश का परिकलन कीजिये।

18.15 निम्न की विलेयता के सम्बन्ध में गुणात्मक प्रागुक्ति कीजिये :

(क) जल, ऐलकोहल तथा बेंजीन में एथिल ईथर, $C_2H_5OC_2H_5$

(ख) जल तथा गैसोलीन में हाइड्रोजन क्लोराइड

(ग) द्रव हाइड्रोजन फ़्लुओराइड तथा प्रशीत गैसोलीन में हिम

(घ) जल, ईथर तथा कार्बन टेट्राक्लोराइड में सोडियम टेट्राबोरेट

(ङ) जल तथा कार्बन टेट्राक्लोराइड में आयोडोफार्म, HCI_3,

(च) जल तथा गैसोलीन में डेकेन, $C_{10}H_{22}$,

18.16 निम्नलिखित पदार्थों की जल में विलेयता के सम्बन्ध में आप क्या जानते हैं ?
$AgNO_3$, $PbCl_2$, PbI_2,Hg_2SO_4, $BaSO_4$, $Mg(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, PbS, $NaSb(OH)_6$, K_2PtCl_6, KCl.

18.17 सोडियम परक्लोरेट जल में अत्यन्त विलेय है। यदि 100 मिली० जल में 60 ग्रा० $NaClO_4$ के विलयन को 20° से० पर 100 मिली० जल में लगभग 30 ग्रा० KCl के विलयन में मिला दिया जाय, तो क्या होगा ? (देखिये चित्र 18.4)।

18.18 (क) सोडियम क्लोराइड का घनत्व 2.16 ग्रा०/मिली० है और इसके संतृप्त जलीय विलयन का, जिसमें 311 ग्रा० NaCl/ली० है, 1.197 ग्रा०/मिली० है। दाब बढ़ाने पर विलेयता बढ़ेगी या घटेगी ? अपने परिकलन लिखिये । (यहाँ यह कल्पना की जा सकती है कि प्राय: संतृप्त विलयन में जब लवण की अल्प मात्रा विलयित की जाती है तो आयतन में जो परिवर्तन होता है उसका चिन्ह वही होगा जो जल में लवण की अत्यधिक मात्रा विलयित करने पर आयतन के परिवर्तन की होगी)।

(ख) किसी अन्य लवण के लिए, संदर्भ ग्रंथों से आँकड़े प्राप्त करके, इसी प्रकार की प्रागुक्ति कीजिए।

18.19 चित्र 18.3, 18.4 तथा 18.5 के सन्दर्भ से ऐसे तीन लवण ढूंढ निकालिये जिन्हें संतृप्तप्राय विलयन में विलयित करने पर ऊष्मा क्षेपित हो और तीन ऐसे जिनमें ऊष्मा अवशोषित हो।

18.20 यदि 30° से० पर संतृप्तप्राय जलीय विलयन में कुछ $NO_2CO_3.10H_2O$ विलयित किया जाय तो ऊष्मा निस्सृत होगी अथवा अवशोषित होगी ? और यदि इस विलयन में 30° से० पर कुछ $Na_2CO_3.H_2O$ विलयित किया जाय तो ?

18.21 सामान्य लवण की विलयन ऊष्मा के सम्बन्ध में आप क्या जानते हैं ? (देखिये चित्र 18.4) ।

18.22 पोटैसियम हाइड्रोजनसल्फेट की जल में विलेयता 20 सें० पर 51.4 ग्रा०/100 ग्रा० है और 40° से० पर 67.3 ग्रा० प्रति 100 ग्रा० है। यदि आंशिक रूप से संतृप्त विलयन में कुछ लवण विलयित किया जाय और फिर उसे आलोड़ित कर दिया जाय तो यह प्रणाली ठंडी होगी या तप्त ?

18.23 परिकलन द्वारा बताइये कि 1 गैलन विकिरक जल में कितना एथेनॉल (C_2H_5OH) मिलाया जाय कि हिमांक से भी 10°F कम ताप पर जल का हिमीभवन न होने पावे ?

18.24 एक विलयन जिसमें 100 ग्रा० बेंजीन में 1 ग्राम ऐल्यूमिनियम ब्रोमाइड वर्तमान है, उसका हिमांक विशुद्ध बेंजीन के हिमांक से 0.099° नीचे है। विलेय पदार्थ का आनुभविक अणुभार तथा सही सूत्र क्या होगा ?

18.25 10° से० पर 1 वायु० आंशिक दाब जल में नाइट्रोजन की विलेयता 23.54 मिली०/ली० है और आक्सिजन की विलेयता 48.89 है। वायु से संतृप्त जल तथा वायु विमुक्त जल के हिमांकों के अन्तर का परिकलन कीजिए।

18.26 ऐमिगडैलिन (बादाम से प्राप्त शर्करा के समान एक पदार्थ) के जलीय विलयन का, जिसमें 96 ग्रा० विलेय प्रति लिटर है, परासरण दाब 0^{o} से० पर 0.474 वायु० है। विलेय का अणुभार क्या होगा?

18.27 25° से० पर अरबी गोंद (सरलतम सूत्र $C_{12}H_{22}O_{11}$) के 1% जलीय विलयन का परासरण दाब 7.2 मिमी० Hg प्राप्त हुआ। बताइये कि विलेय का औसत अणुभार क्या है और बहुलकीकरण की मात्रा (संख्या) क्या है?

18.28 एक विलयन जिसमें 100 मिली० जल में 2.30 ग्रा० ग्लिसरॉल है, -0.465^{o} पर जमता देखा गया। जल में विलयित ग्लिसरॉल का सन्निकट अणुभार क्या है? ग्लिसरॉल का सूत्र $C_3H_5(OH)_3$ है। जल में इस पदार्थ की मिश्र्यता के सम्बन्ध में आप क्या भविष्यवाणी करते हैं?

18.29 जब 0.412 ग्रा० नेप्थलीन ($C_{10}H_8$) को 10.00 ग्राम कैम्फर में विलयित किया गया तो इसका हिमांक विशुद्ध कैम्फर के हिमांक से 13.0^{o} कम निकला। इस निरीक्षण के अनुसार कैम्फर का भार ग्रामाणुक हिमांक स्थिरांक कितना परिकलित होगा? क्या आप बता सकते हैं कि अणुभार के निश्चयनों में कैम्फर को प्रायः क्यों प्रयुक्त किया जाता है?

18.30 1.00 ग्रा० भार वाले किसी पदार्थ के नमूने को 8.55 ग्रा० कैम्फर में विलयित करने से कैम्फर के हिमांक में 9.5^{o} का अवनमन देखा गया। पिछले प्रश्न में प्राप्त ग्रामाणुक हिमांक स्थिरांक के मान का प्रयोग करते हुये इस पदार्थ का अणु भार परिकलित कीजिए।

18.31 जब सामान्य जल में भारी जल मिलाया जाता है तो हिमांक में अवनमन नहीं होता, इसकी व्याख्या कीजिए।

१९

रासायनिक साम्यावस्था और रासायनिक अभिक्रिया वेग

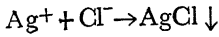
19—1 अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक

किसी भी प्रस्तावित रासायनिक प्रक्रम पर विचार करते समय, जैसे कि किसी उपयोगी पदार्थ के निर्माण करते समय, दो प्रश्न उठाए जा सकते हैं। इनमें से एक है—"क्या अभिकारकों एवं आशान्वित अभिक्रियाफलों के स्थायित्व सम्बन्ध ऐसे हैं कि अभिक्रिया का होना सम्भव हो सके ?" दूसरा प्रश्न भी समान रूप से महत्वपूर्ण है और वह है—"किन दशाओं में यह अभिक्रिया पर्याप्त तीव्रता से अग्रसर हो कि यह निर्माण विधि व्यावहारिक सिद्ध हो ?"

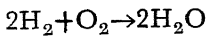
इन प्रश्नों के उत्तर किस प्रकार दिये जायें, इसके सम्बन्ध में रसायनज्ञों ने बीसवीं शती के पूर्वार्द्ध में विशेषतः बहुत कुछ सीखा है। कोई अभिक्रिया घटित होगी या नहीं इसका उत्तर **रासायनिक ऊष्मागतिकी** की विधियों द्वारा प्राप्त होता है। प्रस्तुत अध्याय में हम रासायनिक साम्यावस्था की विवेचना करते समय विज्ञान के इस क्षेत्र के सरलतर पक्षों पर विचार करेंगे, और जिस गति से अभिक्रिया अग्रसर होती है उसे प्रभावित करने वाले कारकों का भी संक्षिप्त विवेचन करेंगे।

प्रत्येक रासायनिक अभिक्रिया के पूर्ण होने में कुछ समय लगता है, किन्तु कतिपय अभिक्रियायें अत्यन्त तीव्र होती हैं और कुछ अत्यन्त मन्द। विलयन में आयनों के मध्य ऐसी अभिक्रियायें, जिनमें आक्सीकरण दशा में कोई परिवर्तन नहीं होता, सामान्यतः अत्यन्त तीव्र होती है। इसका एक उदाहरण किसी सान्द्र समाधार द्वारा एक सान्द्र अम्ल का उदासीनीकरण है जो उतनी ही शीघ्रता से अग्रसर होता है जितनी शीघ्रता से विलयनों को मिलाया जाता है। सम्भवतः जब जब हाइड्रोनियम आयन हाइड्रोक्साइड आयन से टकराता है तब तब अभिक्रिया होती है और ऐसे टक्करों की संख्या इतनी अधिक होती है कि अभिक्रिया होने में तनिक भी देर नहीं लगती।

सिलवर आयन से युक्त विलयन को क्लोराइड आयन युक्त विलयन में मिलाने से प्राप्त सिलवर क्लोराइड अवक्षेप की भाँति के अवक्षेप-निर्माण में कुछ सेकंड का समय लग सकता है जिससे आयन साथ-साथ विसरित होकर अवक्षेप के क्रिस्टलीय कण बना सकें :

$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$

दूसरी ओर, कभी-कभी आयनिक आक्सी-अपचयन अभिक्रियायें अत्यन्त मन्द होती हैं। इसका एक उदाहरण सल्फ्यूरिक अम्ल विलयन में हाइड्रोजन परऑक्साइड द्वारा परमैंगनेट आयन का अपचयन है। जब हाइड्रोजन परॉक्साइड तथा सल्फ्यूरिक अम्ल के विलयन में परमैंगनेट विलयन का एक बूँद छोड़ा जाता है, तो उसका रंग गुलाबी हो जाता है और यह रंग कई मिनटों तक बना रहता है जिससे यह सूचित होता है कि बहुत कम अभिक्रिया हुई है। एकाध मिनट के बाद विलयन के रंगविहीन हो जाने पर परमैंगनेट की दूसरी बूँद डालने से फिर गुलाबी रंग उत्पन्न हो जाता है जो कम समय तक रहता है; और तीसरी तथा चौथी बूंदे अधिक तेजी से विरंजित होती हैं। अन्त में, परमैंगनेट विलयन की पर्याप्त मात्रा डालने के पश्चात् जब मैंगनस आयन बन चुकते हैं और मुक्त आक्सिजन उत्सर्जित हो जाती है तो यह देखा जाता है कि अब परमैंगनेट विलयन को धार बाँधकर पात्र में डाल सकते हैं और यह उतनी ही शीघ्रता से विरंजित होता जावेगा जितनी शीघ्रता से हम हाइड्रोजन परऑक्साइड को आलोड़ित कर सकें। इस रोचक क्रिया की व्याख्या यह है कि इस अभिक्रिया का एक अभिक्रियाफल मैंगनीज, जो आक्सीकरण की निम्नतर दशा में होता है, इस अभिक्रिया में उत्प्रेरक का कार्य करता है। उत्प्रेरक की अनुपस्थिति के कारण परमैंगनेट का प्रथम बिन्दु धीरे-धीरे अभिक्रिया करता है, किन्तु अधिक विन्दु डालने से आगे जो अभिक्रिया होती है वह उत्प्रेरित होती है। इस अभिक्रिया में उत्प्रेरकों की उत्प्रेरकीय सक्रियता की विस्तृत प्रक्रिया को कोई नहीं जानता।

ऐसी अभिक्रिया जो कमरे के ताप पर अत्यन्त मन्द होती है, उसका उदाहरण हाइड्रोजन तथा आक्सिजन के बीच की अभिक्रिया है :

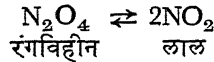
$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

हाइड्रोजन तथा आक्सिजन के मिश्रण को पर्याप्त अभिक्रिया हुये बिना वर्षों तक रखा जा सकता है। किन्तु यदि गैस को ज्वलित किया जाय तो अत्यन्त तीव्र अभिक्रिया होगी अर्थात् विस्फोट होगा।

19-2 रासायनिक साम्यावस्था—गतिशील स्थायी दशा

कभी कभी कोई रासायनिक अभिक्रिया प्रारम्भ होकर कुछ देर तक चलती भी है और अन्त में अभिकारकों में किसी भी एक के समाप्त हुए बिना ही रुक जाती है। ऐसी अभिक्रिया के लिए यह कहा जाता है कि यह **साम्यावस्था** को प्राप्त हो गई है। इसका एक रोचक उदाहरण नाइट्रोजन डाइआक्साइड, NO_2 तथा डाइनाइट्रोजन टेट्राक्साइड, N_2O_4 के मध्य की अभिक्रिया है। ताम्र के साथ सान्द्र नाइट्रिक अम्ल को गरम करने से जो गैस प्राप्त होती है उसका घनत्व उच्च तापों पर NO_2 सूत्र के अनुसार होता है और निम्न तापों तथा उच्च दाबों पर N_2O_4 सूत्र के सन्निकट। उच्च तापों पर इस गैस का रंग गहरा लाल होता है। निम्न तापों पर यह रंग हल्का हो जाता है और जब गैस को जमाते हैं तो रंगविहीन क्रिस्टल बन जाते हैं।

ताप तथा दाब में परिवर्तन के साथ ही गैस के रंग तथा उसके अन्य गुणधर्मों में परिवर्तन की व्याख्या करने के लिये यह कल्पना की जा सकती है कि यह गैस दो आणविक प्रजातियों,

NO_2 तथा N_2O_4 का मिश्रण है जो निम्न समीकरण के अनुसार परस्पर साम्या-वस्था में हैं:—

$$\underset{\text{रंगविहीन}}{N_2O_4} \rightleftharpoons \underset{\text{लाल}}{2NO_2}$$

प्रयोग द्वारा यह देखा गया है कि गैस मिश्रण में नाइट्रोजन डाइ आक्साइड तथा डाइ नाइट्रोजन टेट्राक्साइड की मात्रायें एक सरल समीकरण द्वारा निश्चित हो सकती हैं। यदि हम किसी एक प्रकार के अणुओं की सान्द्रता को मोल प्रति लिटर में, अणुओं के सूत्र को बड़े कोष्टकों में बन्द करके, प्रदर्शित करें तो

$[NO_2]$ =नाइट्रोजन डाइ आक्साइड की सान्द्रता, मोल प्रति लिटर में

$[N_2O_4]$=डाइ नाइट्रोजन टेट्राक्साइड की सान्द्रता, मोल प्रति लिटर में

तब उपर्युक्त अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था समीकरण

$$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}=K \qquad (1)$$ होगा।

इस समीकरण में, जो अभिक्रिया का **साम्यावस्था समीकरण** कहलाता है, रासायनिक समीकरण के दाहिनी ओर के पदार्थ की सान्द्रता अंश के रूप में 2 घातांक के साथ पाई जाती है जो कि रासायनिक समीकरण में गुणांक के रूप में प्रदर्शित है। हर में बाई ओर के पदार्थ की सान्द्रता है। इसका घातांक 1 है क्योंकि रासायनिक समीकरण में N_2O_4का गुणांक 1 है।

संख्या K डाइ नाइट्रोजन टेट्राक्साइड की नाइट्रोजन डाइ आक्साइड में विघटन अभिक्रिया का **साम्यावस्था स्थिरांक** कहलाती है। यह साम्यावस्था स्थिरांक न तो प्रणाली के दाब पर निर्भर है और न अभिक्रिया करने वाले पदार्थों की सान्द्रता पर ही। फिर भी, यह ताप पर आश्रित है।

ल शातलिए के सिद्धान्त से सम्बन्ध

यह देखा जा सकता है कि इस अभिक्रिया का साम्यावस्था समीकरण ल शातलिए के सिद्धान्त से मेल खाता है।

अनुभाग 17.2 में इस सिद्धान्त को निम्न शब्दों में वर्णित किया जा चुका है :—

'यदि कोई एक प्रणाली, जो प्रारम्भ में साम्यावस्था पर है, उसकी अवस्थायें बदल दी जायँ तो साम्यावस्था इस प्रकार से विचलित होगी जिससे कि प्रारम्भिक अवस्थायें पुनः प्राप्त हो जायँ।'

अब यदि गैस की ऐसी साम्यावस्था दशा के सम्बन्ध में विचार करें जिसमें नाइट्रोजन डाइ आक्साइड तथा डाइ नाइट्रोजन टेट्राक्साइड के अणु समान संख्या में, मान लें कि 0.20 मोल/ली० उपस्थित हों, तब साम्यावस्था स्थिरांक का मान $K=\frac{(0.020)^2}{0.02}=0.02$ होगा। अब, यदि पलिघ में डाइ नाइट्रोजन टेट्राक्साइड के एक क्रिस्टल को डाल कर कुछ अतिरिक्त N_2O_4 अणु प्रविष्ट किये जा सकें, तो क्रिस्टल के बाष्पित होते ही प्रणाली में N_2O_4 की सान्द्रता बढ़ जावेगी। तब NO_2 अणुओं तथा N_2O_4 अणुओं की सान्द्रतायें साम्यावस्था समीकरण के संगत न होंगी क्योंकि हर बहुत बड़ा हो जावेगा।

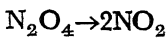
इन सान्द्रताओं के द्वारा साम्यावस्था समीकरण की तुष्टि तभी होगी जब कुछ डाइ नाइट्रोजन टेट्राक्साइड अपघटित हो। इससे नाइट्रोजन डाइ आक्साइड की तो सान्द्रता बढ़ेगी और डाइ नाइट्रोजन टेट्राक्साइड की सान्द्रता घटेगी, यहाँ तक कि समीकरण (1) का साम्यावस्था समीकरण $[NO_2]^2/[N_2O_4]$ फिर से साम्यावस्था स्थिरांक के मान के बराबर, 0.020, हो जावेगा।

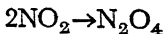
फिर भी, हम देखते हैं कि सान्द्रताओं का यह विचलन ठीक वैसा ही होता है जैसा कि ल शातलिए के सिद्धान्त के द्वारा पूर्वसूचित होता है। इस सिद्धान्त के अनुसार प्रणाली की अवस्थाओं में यदि कोई परिवर्तन किया जाय, जैसे कि N_2O_4 की सान्द्रता में वृद्धि, तो अभिक्रिया इस प्रकार से घटित होगी कि पूर्वावस्था पुनः प्राप्त हो जाय। प्रारम्भिक अवस्थायें ऐसी होती हैं कि N_2O_4 की सान्द्रता कम रहे, अतः ल शातलिए का सिद्धान्त यह पूर्वसूचना देता है कि कुछ N_2O_4 अपघटित होकर NO_2 बनावेगा।

ल शातलिए के सिद्धान्त द्वारा जो प्रागुक्ति की जाती है वह नितान्त गुणात्मक होती है। यह केवल इतना ही बताती है कि कुछ डाइ नाइट्रोजन टेट्राक्साइड अपघटित होगा। फिर भी हम उपर्युक्त साम्यावस्था समीकरण का उपयोग इस परिकलन के लिये कर सकते हैं कि कितना डाइ नाइट्रोजन टेट्राक्साइड अपघटित होगा। नीचे के अनुच्छेद में यह परिकलना की जावेगी।

साम्यावस्था समीकरण और अभिक्रिया-वेगों में सम्बन्ध

यह देखा गया है कि यदि N_2O_4 का एक क्रिस्टल (गलनांक –9.3° से०, क्वथनांक 21.3° से०) तप्त पलिघ में डाल दिया जाय तो वह तुरन्त गलकर एक पीला द्रव बनाता है और फिर उबलकर लाल गैस उत्पन्न करता है। यह स्पष्ट है कि N_2O_4 के रंगविहीन अणुओं का अत्यन्त तीव्र अपघटन निम्न अभिक्रिया के अनुसार होता है :

$$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$$

हम यह प्रश्न कर सकते हैं कि क्या यह तर्कसंगत नहीं कि N_2O_4 तथा NO_2 के साम्यावस्था मिश्रण के N_2O_4 अणुओं का भी अपघटन होता होगा। इस प्रश्न का उत्तर यही है कि उनका अपघटन होता है। सामान्य रूप से यह देखा गया है कि रासायनिक साम्यावस्था की दशा स्थिर तथा रुद्ध न होकर गतिशील होती है—ऐसी स्थायी दशा जिसमें रासायनिक अभिक्रियायें विरुद्ध दिशाओं में ऐसे वेगों से घटित होती हैं कि अन्ततः मिश्रण के संघटन में कोई परिवर्तन नहीं होता। NO_2–N_2O_4 साम्यावस्था मिश्रण में N_2O_4 अणु लगातार NO_2 अणुओं में अपघटित होते रहते हैं और फिर NO_2 अणुओं के संयोजन द्वारा निम्न समीकरण के अनुसार पुनर्जनित भी होते रहते हैं :

$$2NO_2 \rightarrow N_2O_4$$

प्रणाली की साम्यावस्था दशा पर, प्रथम अभिक्रिया, N_2O_4 के अपघटन का वेग द्वितीय अभिक्रिया—अणुओं के निर्माण—के वेग के बराबर होता है।

अब हम उन वेगों के सम्बन्ध में विचार करेंगे जिन पर उपर्युक्त अभिक्रियाओं के घटित होने की आशा की जाती है। रसायनज्ञों का विश्वास है कि N_2O_4 अणुओं का अपघटन दो नाइट्रोजन परमाणुओं के मध्य के एक बन्ध के टूटने से ही होता है। अणु में इस बन्ध को तोड़ने के लिये पर्याप्त ऊर्जा होनी चाहिए और किसी निश्चित ताप पर कुछ ही अणुओं में इतनी ऊर्जा होती है कि निश्चित ताप पर इकाई समय में ऐसी एक ही प्रायिकता उठती है कि डाइ नाइट्रोजन टेट्राक्साइड का एक अणु तत्क्षण नाइट्रोजन डाइ आक्साइड के दो अणुओं

में अपघटित हो जाय। 1 सेकंड में डाइ नाइट्रोजन टेट्राक्साइड अणु के अपघटन की प्रायिकता को हम k' संकेत द्वारा प्रदर्शित करेंगे अर्थात् k' प्रति सेकंड अपघटित होने वाले समस्त N_2O_4 अणुओं की भिन्न के बराबर है; अतः प्रति इकाई आयतन में प्रति इकाई समय में (एक सेकंड में) अपघटित होने वाले N_2O_4 की मोल संख्या $=k'\times$ इकाई आयतन में N_2O_4 की सम्पूर्ण मोल संख्या।

1 सेकंड में अपघटित होने वाले N_2O_4 के मोलों की सख्या $=k'[N_2O_4]$

इस प्रकार की अभिक्रिया, जिसमें केवल एक ही अणु से अभिक्रिया होती है **एकअणुक अभिक्रिया** कहलाती है।

आइये अब हम NO_2 अणुओं के संयोग द्वारा N_2O_4 अणुओं के निर्माण की प्रक्रिया पर विचार करें। एक N_2O_4 अणु बनाने के लिए परस्पर दो NO_2 अणुओं को टकराना चाहिए। NO_2 का कोई एक अणु NO_2 के दूसरे अणु से टकराये, ऐसी प्रायिकता स्पष्ट रूप से NO_2 अणुओं की सान्द्रता के समानुपाती होगी। यदि प्रति लिटर NO_2 अणुओं की संख्या द्विगुणित कर दी जाय तो NO_2 के किसी एक अणु की दूसरे के अणु से टकराने की प्रायिकता भी 2 से गुणित हो जायगी। किसी विशेष अणु द्वारा सहे गये टक्करों की संख्या $[NO_2]$ की समानुपाती है अतः 1 लिटर गैस में समस्त अणुओं द्वारा सहे गये टक्करों की पूर्ण संख्या इस संख्या के वर्ग की समानुपाती होगी। फलतः NO_2 अणुओं के संयोग द्वारा N_2O_4 बनने का वेग $[NO_2]^2$ के समानुपाती होगा :—

1 सेकंड में NO_2 अणुओं के संयोग से बने प्रति लिटर में N_2O_4 के मोलों की

संख्या $=k[NO_2]^2$

इस प्रकार की अभिक्रिया जिसमें दो अणुओं के टक्कर से अभिक्रिया सम्पन्न हो, **द्विअणुक अभिक्रिया** कहलाती है।

स्थिरांक k' तथा k दो विरोधी अभिक्रियाओं के **अभिक्रिया वेग स्थिरांक** हैं। इनके मान स्थिर ताप पर स्थिर होते हैं किन्तु ताप में परिवर्तन के साथ ही वे परिवर्तित हो जाते हैं—सामान्यतः ताप में वृद्धि के साथ बढ़ जाते हैं।

आइये अब हम उस स्थायी दशा पर विचार करें जो साम्यावस्था-मिश्रण में प्राप्त होती है। इस स्थायी दशा पर इकाई समय में अपघटित होने वाले N_2O_4 अणुओं की संख्या NO_2 अणुओं से निर्मित होने वाले अणुओं की संख्या के बिल्कुल बराबर होती है। अतः हमें

$k'[N_2O_4]=k[NO_2]^2$ प्राप्त होता है।

अथवा दोनों ओर $[N_2O_4]$ एवं k से भाग देने पर

$$\frac{k'}{k}=\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}=K$$

हम देखते हैं कि $\frac{k'}{k}$ व्यञ्जक, जो दो अभिक्रिया–वेग स्थिरांकों का अनुपात है समीकरण (1) के साम्यावस्था व्यञ्जक के बिल्कुल समान है। अतः साम्यावस्था स्थिरांक, K, दो विरोधी अभिक्रियाओं के वेग-स्थिरांकों का अनुपात होता है।

अब हम सामान्य सिद्धान्त के कथन को दुहराते हैं :

रासायनिक साम्यावस्था एक स्थायी दशा है जिसमें विरोधी रासायनिक अभिक्रियायें समान वेगों से घटित होती हैं ।

कुछ प्रसंगों में विरोधी अभिक्रियाओं के वेगों को निश्चित करना और प्रायोगिक रूप में यह दिखाना कि दोनों वेग स्थिरांकों का अनुपात वास्तव में साम्यावस्था स्थिरांक के तुल्य होता है, सम्भव हो सका है। फिर भी, यह नाइट्रोजन डाइ आक्साइड–डाइ नाइट्रोजन टेट्राक्साइड साम्यावस्था के लिए नहीं किया जा सका क्योंकि पृथक् पृथक् रासायनिक अभिक्रियायें इतनी तीव्रता से सम्पन्न होती हैं कि प्रयोगकर्ता इनके वेगों को निश्चित नहीं कर सके।

इस प्रकार की साम्यावस्थायें रसायन में अत्यन्त महत्वपूर्ण हैं। किसी एक साम्यावस्था को विचलित करके वांच्छित पदार्थ की यथेष्ठ मात्रा उत्पन्न करने की विधि की खोज के द्वारा अनेक औद्योगिक विधियाँ व्यावहारिक बनाई जा सकती हैं। इस अध्याय में तथा इसके बाद के अध्यायों में हम रासायनिक साम्यावस्था के सिद्धान्तों एवं किसी प्रणाली की साम्यावस्था को एक दिशा या दूसरी दिशा में विचलित करने की विधियों का भारात्मक विवेचन करेंगे।

19–3 साम्यावस्था स्थिरांकों का सामान्य समीकरण

किसी सामान्य अभिक्रिया के लिए निम्न रूप में रासायनिक समीकरण लिखा जा सकता है :

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons dD + eE + \ldots \qquad (2)$$

जिसमें A, B, D, E......इत्यादि विभिन्न आणविक प्रजातियों—अभिकारकों एवं अभिक्रियाफलों—को प्रदर्शित करते हैं और a, b, d, e...संख्यात्मक गुणांक हैं जो यह बताते हैं कि विभिन्न प्रजातियों के कितने अणु अभिक्रिया में भाग ले रहे हैं ।

इस अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था समीकरण इस प्रकार होगा :

$$\frac{[D]^d [E]^e \ldots}{[A]^a [B]^b \ldots} = K \qquad (3)$$

जहाँ K अभिक्रिया का साम्यावस्था स्थिरांक है ।

समीकरण (2) के समान रासायनिक समीकरण के लिए सान्द्रता अनुपात को समीकरण (3) में दी गई विधि से अंकित करते हैं। अर्थात्, अभिक्रियाफलों की सान्द्रताओं को अंश के रूप में लिखते हैं और अभिकारकों की सान्द्रताओं को हर के रूप में । यह एक ऐसी प्रथा है जिसे समस्त रसायनज्ञों ने स्वीकार किया है।

समीकरण (3) को अग्र अभिक्रिया और विपरीत अभिक्रिया के वेगों के समीकरणों से उसी प्रकार प्राप्त किया जा सकता है जिस प्रकार पिछले अनुभाग में समीकरण (1) प्राप्त किया जा चुका है।

कल्पना कीजिए कि जब A के a अणु, B के b अणु.......इत्यादि एक दूसरे के साथ टकराते हैं तो अग्र अभिक्रिया सम्पन्न होती है। 1 मिली॰ गैस या विलयन में इस प्रकार के बहुगुण टक्कर का संयोग [A], [B],.......सान्द्रताओं पर निर्भर

करेंगे। पिछले अनुभाग में दो NO_2 अणुओं के बीच टक्करों की संख्या को $[NO_2]^2$ के समानुपाती प्रदर्शित करने के लिये जो तर्क प्रस्तुत किया गया है उसका विस्तार यह प्रदर्शित करने के लिए किया जा सकता है कि aA, bB, ... इत्यादि के टक्करों की संख्या $[A]^a\ [B]^b$ ...... के समानुपाती है।

अतः हम अग्र अभिक्रिया वेग का समीकरण प्राप्त करेंगे :

अग्र अभिक्रिया का वेग $=k[A]^a\ [B]^b$ ...... (4)

इसी प्रकार से विपरीत अभिक्रिया के वेग का समीकरण भी प्राप्त कर सकते हैं :

विपरीत अभिक्रिया का वेग $=k'[D]^d\ [E]^e$ ...... (5)

जब विपरीत वेग अग्र वेग के बिलकुल बराबर होता है तो गतिशील-साम्यावस्था की दशा रहती है।

$$k'[D]^d\ [E]^e\ \ldots = k[A]^a\ [B]^b\ \ldots \quad (6)$$

इस समीकरण को दोनों ओर $k]'[A]^a\ [B]^b$ ...से भाग देने पर हमें साम्यावस्था समीकरण प्राप्त होगा :

$$\frac{[D]^d\ [E]^e\ \ldots}{[A]^a\ [B]^b\ \ldots} = \frac{k}{k'} = K \quad (7)$$

यह समीकरण, समीकरण (3) की ही भाँति है जिसे बिना प्राप्त किये ही पहले लखाा गया था। हम देखते हैं कि साम्यावस्था स्थिरांक, K, दो वेग स्थिरांकों, k, k' का अनुपत है।

हम देखते हैं कि ताप बढ़ाने से अणुओं के अधिक तीव्रता से गति करने के कारण टक्करों की संख्या में वृद्धि की सम्भावना हो सकती है। अतः सामान्य रीति से k तथा k' ताप के साथ परिर्वातित होते हैं और उनका अनुपात K भी ताप के साथ परिर्वातित होता है।

साम्यावस्था स्थिरांक तभी तक स्थिर रहता है जब तक ताप भी स्थिर रहे।

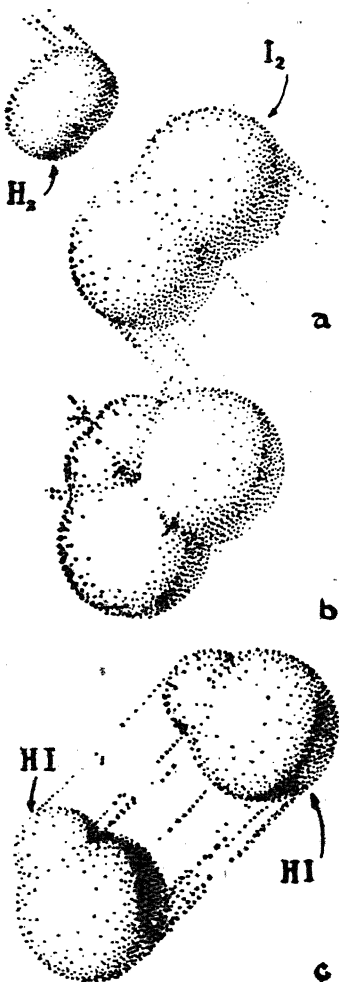
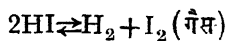
यहाँ यह निश्चित रूप से बता दिया जाय कि साम्यावस्था व्यंजक की वैधता अभिक्रिया की किसी विशिष्ट प्रक्रिया पर अवलम्बित नहीं होती। कभी-कभी अभिक्रिथा के समीकरण के बाईं ओर अंकित समस्त अणुओं के टक्कर से अभिक्रिया सम्पन्न न होकर कई पदों में होती है। फिर विपरीत अभिक्रिया भी इसी प्रकार कई पदों में होती है और क्रमागत अभिक्रियाओं के वेग होते हैं कि प्रचलित साम्यावस्था समीकरण प्राप्त हो जाता है।

इस साम्यावस्था समीकरण की **वैधता**, जिसमें K स्थिर ताप पर स्थिरांक हो, ऊष्मागतिकी के नियमों के फलस्वरूप होती है जिसमें यह मान लिया जाता है कि अभिकारक एवं अभिक्रियाफल आदर्श गैस नियमों का पालन करने वाली गैसें हैं अथवा तनु विलयन में विलेय स्वरूप हैं। उच्च दाब पर गैसों में तथा सान्द्रित विलयनों में इस समीकरण से कुछ विचलन होते हैं जिनका परिमाण आदर्श गैस नियमों से विचलनों के तुल्य होता है। कभी-कभी इन विचलनों पर **सक्रियता गुणांकों** के नवीन व्यवहार द्वारा दृष्टि डाली जाती है जैसा कि विलयन में आयनों के लिये अध्याय 18 में वर्णन किया जा चुका है।

इस पुस्तक के अगले अध्यायों में सामान्य साम्यावस्था समीकरण के उपयोग के अनेक उदाहरण दिये जावेंगे। इस सरल समीकरण से रसायनज्ञ को अपने कार्य के समय उठने वाले

महत्वपूर्ण प्रश्नों के उत्तर मिल जाते हैं। रसायनज्ञ के लिए इस समीकरण की उपयोगिता की तुलना भौतिकी में न्यूटन के गति सम्बन्धी नियमों से की जा सकती है। एक सरल उदाहरण के रूप में हम हाइड्रोजन आयोडाइड के अपघटन की विवेचना करेंगे।

उदाहरण 1 : हाइड्रोजन आयोडाइड, HI, बहुत स्थायी पदार्थ नहीं है। विशुद्ध गैस रंगविहीन होती है किन्तु जब भी वह प्रयोगशाला में तैयार की जाती हो तो उपकरण में उसका रंग बैंगनी दिखलाई पड़ता है जिससे मुक्त आयोडीन की उपस्थिति सूचित हो सकती है। बात भी यही है। कमरे के ताप तथा और उच्च तापों पर हाइड्रोजन आयोडाइड पर्याप्त मात्रा में निम्न समीकरण के अनुसार, अपघटित हो जाती है (चित्र 19.1)

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2 \text{ (गैस)}$$

चित्र 19.1 हाइड्रोजन तथा आयोडीन से हाइड्रोजन आयोडाइड बनने की अभिक्रिया की प्रक्रिया।

प्रयोग द्वारा इस अपघटन अभिक्रिया का साम्यावस्था स्थिरांक कमरे के ताप पर (25° से०) 0.00124 है। बताइये कि कमरे के ताप पर हाइड्रोजन आयोडाइड किस सीमा तक अपघटित होती है ?

हल : इस उदाहरण में साम्यावस्था स्थिरांक का मान इसकी विमितियाँ बताये बिना दिया गया है। हम साम्यावस्था स्थिरांक के व्यंजक को इस प्रकार लिख सकते हैं

$$K=\frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}=0.00124,\ 25^\circ \text{ से० पर}$$

$[H_2]$, $[I_2]$ तथा $[HI]$ सान्द्रताओं में से प्रत्येक की विमितियाँ मोल/ली० हैं। अतः इस अभिक्रिया में K की विमितियाँ विशुद्ध संख्या के रूप में हैं।

$$K \text{ की विमितियाँ}=\frac{(\text{मोल/ली०})\ (\text{मोल/ली०})}{(\text{मोल/ली०})^2}=1$$

जब हाइड्रोजन आयोडाइड अपघटित होती है तो हाइड्रोजन तथा आयाडीन के अणु समान संख्या में उत्पन्न होते हैं। फलतः हाइड्रोजन आयोडाइड के अपघटन से उत्पन्न गैस में वर्तमान हाइड्रोजन तथा आयोडीन की सान्द्रतायें समान होती हैं। हाइड्रोजन तथा आयोडीन दोनों की सान्द्रताओं को प्रदर्शित करने के लिए हम संकेत x का प्रयोग करेंगे :

$$[H_2]=[I_2]=x$$

अतः $\frac{x^2}{[HI]^2}=0.00124$

अथवा $x^2=0.00124\,[HI]^2$

इस समीकरण को x के प्रति हल करने के लिये हमने दोनों ओर का वर्गमूल निकाला

$$x=\sqrt{0.00124}\times[HI]=0.0352\times[HI]$$

इस समीकरण को हल करने पर हमें यह ज्ञात हुआ कि कमरे के ताप पर जब इतनी हाइड्रोजन आयोडाइड अपघटित हो जाती है कि साम्यावस्था दशा उत्पन्न हो जाय तो हाइड्रोजन की सान्द्रता HI की सान्द्रता से 3.52% होगी। आयोडीन की भी सान्द्रता HI की सान्द्रता से 3.52% होगी। इस प्रश्न का, कि "कमरे के ताप पर हाइड्रोजन आयोडाइड किस सीमा तक अपघटित होगी ?" यह अर्थ लगाना होगा कि "प्रारम्भिक रूप से उत्पन्न विशुद्ध हाइड्रोजन आयोडाइड का कितना प्रतिशतत्व अपघटित होकर हाइड्रोजन तथा आयोडीन उत्पन्न करेगा ?" रासायनिक समीकरण से यह देखा जा सकता है कि अभिक्रिया करने पर HI के दो अणु केवल 1 अणु हाइड्रोजन तथा एक अणु आयोडीन बनाते हैं। फलतः 3.52% H_2 तथा I_2 उत्पन्न करने के लिए साम्यावस्था स्थापित होने में जो समय लगता है उसकी अपेक्षा प्रारम्भ में 7.04% अधिक HI उपस्थित रही होगी। अतः प्रारम्भिक हाइड्रोजन आयोडाइड के अपघटन की सीमा 7.04/107.04=0.0658 अथवा 6.58% है। प्रारम्भिक रूप में उत्पन्न हाइड्रोजन **आयोडाइड** का यह प्रतिशतत्व कमरे के ताप पर अपघटित हो गया।

उदाहरण 2 : यदि हाइड्रोजन आयोडाइड गैस को संपीडित करके आयतन में आधा कर दिया जाय तो हाइड्रोजन आयोडाइड का अपघटन कितनी मात्रा में परिवर्तित हो जावेगा ?

हल : यदि साम्यावस्था में किसी प्रकार का परिवर्तन न हो तो इस संपीडन से $[H_2]$, $[I_2]$ तथा $[HI]$ सान्द्रतायें द्विगुणित हो जातीं । अंश तथा हर दोनों में ही दो सान्द्रताओं का गुणनफल आता है, अतः इन सान्द्रताओं को द्विगुणित करने से साम्यावस्था व्यंजक में किसी प्रकार का परिवर्तन नहीं होता। फलतः साम्यावस्था में किसी प्रकार का विचलन नहीं होगा। दाब को द्विगुणित करने से HI के अपघटन की मात्रा में कोई परिवर्तन नहीं होगा।

हम देखते हैं कि यह परिणाम ल शातलिए के सिद्धान्त के द्वारा भी पहले से बताया जा सकता है। HI के अपघटन समीकरण में दाईं तथा बाईं दोनों ही ओर दो अणु प्रदर्शित किये गये हैं। अतः जब अभिक्रिया सम्पन्न होती है तो आयतन या दाब में किसी प्रकार का परिवर्तन नहीं दिखाई देता और यही कारण है कि गैस मिश्रण के आयतन या दाब में परिवर्तन होने से साम्यावस्था किसी भी दिशा में विचलित नहीं हो सकती।

यहाँ यह संकेत कर देना मनोरंजक प्रतीत होगा कि हाइड्रोजन आयोडाइड का अपघटन वेग प्रयोगों द्वारा निश्चित किया जा चुका है। यह जाँच की जा चुकी है कि निश्चित ताप पर इकाई समय में अपघटित होने वाले हाइड्रोजन आयोडाइड अणुओं की संख्या हाइड्रोजन आयोडाइड की सान्द्रता के वर्ग की समानुपाती है।

हाइड्रोजन आयोडाइड का अपघटन वेग $= k_1 \times [HI]^2$

हाइड्रोजन और आयोडीन गैस से हाइड्रोजन आयोडाइड बनने की अभिक्रिया का वेग भी प्रयोगों द्वारा निश्चित किया जा चुका है। यह ज्ञात हुआ है कि स्थिर ताप पर हाइड्रोजन आयोडाइड निर्माण का वेग हाइड्रोजन तथा आयोडीन की सान्द्रताओं के गुणनफल का समानुपाती है।

हाइड्रोजन आयोडाइड के निर्माण का वेग

साथ ही, प्रयोगों द्वारा निश्चित अभिक्रिया वेग स्थिरांकों, k_1 तथा k_2, के संख्यात्मक मान ऐसे होते हैं कि किसी निश्चित ताप पर उनका अनुपात उसी ताप पर अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक के समान होता है। 25^0 सें० पर स्थिरांक k_2 स्थिरांक k_1 की अपेक्षा 808 गुना बड़ा होता है अर्थात् जब समान दाब पर हाइड्रोजन तथा आयोडीन को मिलाया जाता है तो हाइड्रोजन आयोडाइड बनने की गति उसी ताप पर हाइड्रोजन आयोडाइड गैस के हाइड्रोजन तथा आयोडीन में अपघटित होने की अपेक्षा 808 गुनी तीव्र होती है। इस प्रकार k_1/k_2 अनुपात साम्यावस्था स्थिरांक के तुल्य होता है :

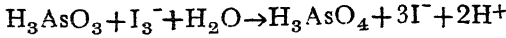
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{808} = 0.00124 = K$$

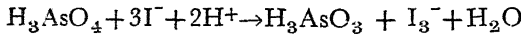
रासायनिक साम्यावस्था की गतिशील प्रकृति की प्रयोगात्मक जाँच

यह तथ्य कि विशुद्ध हाइड्रोजन आयोडाइड के अपघटन का वेग तथा विशुद्ध हाइड्रोजन और विशुद्ध आयोडीन की अन्तःक्रिया के वेग का अनुपात हाइड्रोजन, आयोडीन तथा हाइड्रायोडिक अम्ल के मध्य की अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक के तुल्य होता है यह बताता है कि साम्यावस्था पर अग्र तथा विपरीत दोनों ही प्रकार की अभिक्रियायें घटित होती रहती हैं, भले ही साम्यावस्था प्रणाली में अन्ततः कोई परिवर्तन न होता हो। फिर भी, कोई अविश्वासी कह सकता है कि साम्यावस्था प्रणाली में अभिक्रिया रुक गई है। अर्वाचीन वर्षों में प्रयोगों द्वारा

यह जाँच सम्भव हो सकी है कि रासायनिक अभिक्रिया की साम्यावस्था दशा एक गतिशील स्थायी दशा होती है।

इसे रेडियोऐक्टिव समस्थानिकों द्वारा सम्पन्न किया गया है। उदाहरणार्थ, पचास वर्षों से आर्सीनियस अम्ल, H_3AsO_3 तथा ट्राइआयोडाइड आयन, I_3^- की अभिक्रिया से आर्सेनिक अम्ल, H_3AsO_4, तथा आयोडाइड आयन बनने का अध्ययन किया जा रहा है। यह दिखाया गया है कि जब आर्सीनियस अम्ल तथा ट्राइआयोडाइड आयन को विलयन के रूप में मिलाया जाता है तो वे निम्न समीकरण के अनुसार अभिक्रिया करते हैं :—

$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+$$

यह भी दिखलाया गया है कि जब अम्लीय विलयन में आयोडाइड आयन के साथ आर्सेनिक अम्ल मिलाया जाता है तो निम्न समीकरण के अनुसार अभिक्रिया होती है :—

$$H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \rightarrow H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O$$

इन अभिक्रियाओं के वेगों का मापन हो चुका है और आर्सीनियस अम्ल तथा ट्राइआयोडाइड आयन अथवा आर्सेनिक अम्ल तथा आयोडाइड आयन मिलाने से प्राप्त साम्यावस्था मिश्रण का साम्यावस्था स्थिरांक भी प्रयोगात्मक विधि से ज्ञात किया जा चुका है। इन सबसे यही ज्ञात हुआ है कि साम्यावस्था स्थिरांक का मान वही होता है जितना कि विशुद्ध अभिकारकों के मिलाने से होने वाली अभिक्रियाओं के वेगों से आशा की जाती है।

फिर भी अभिक्रिया वेगों को आगे की ओर अथवा पीछे की ओर विशुद्ध अभिकारकों के मिश्रण में न माप कर साम्यावस्था मिश्रण में उन्हें मापना आवश्यक होता है। इसे कुछ वर्ष पूर्व* आर्सेनिक के रेडियोऐक्टिव समस्थानिक जिसे विशुद्ध आर्सेनिक को न्यूट्रान के किरण-पुंज से अनुप्रभावित करके तैयार किया गया था, के उपयोग द्वारा प्राप्त किया गया (देखिये अध्याय 32)। यह ज्ञात किया गया कि इस रेडियोऐक्टिव समस्थानिक से निर्मित आर्सीनियस अम्ल को अरेडियोऐक्टिव आर्सेनिक अम्ल के साथ विलयन में मिलाने से यह रेडियोऐक्टिव आर्सेनिक अम्ल में परिवर्तित नहीं हुआ। किन्तु जब रेडियोऐक्टिव आर्सीनियस अम्ल तथा अरेडियोऐक्टिव आर्सेनिक अम्ल के प्रयोग द्वारा आर्सीनियस अम्ल, आर्सेनिक ट्राइआयोडाइड आयन तथा आयोडाइड आयन का साम्यावस्था मिश्रण तैयार हो गया तो कुछ ही समय के अनन्तर विलयन में कुछ रेडियोऐक्टिव आर्सेनिक अम्ल एवं कुछ अरेडियोऐक्टिव आर्सीनियस अम्ल वर्तमान पाये गये। जिस वेग से रेडियोऐक्टिव आर्सीनियस अम्ल रेडियोऐक्टिव आर्सेनिक अम्ल में परिवर्तित होता है एवं जिस वेग से अरेडियोऐक्टिव आर्सेनिक अम्ल अरेडियोऐक्टिव आर्सीनियस अम्ल में परिवर्तित होता है वे दोनों उन वेगों के तुल्य पाये गये जिन वेगों से ये पृथक्-पृथक् अभिक्रियायें प्रणाली में साम्यावस्था दशा प्राप्त करने के पूर्व घटित होती रहती हैं। फलतः इस प्रयोग से इस बात का प्रत्यक्ष प्रमाण मिल जाता है कि रासायनिक साम्यावस्था की दशा एक गतिशील दशा है जिसमें अग्र अभिक्रिया एवं विपरीत अभिक्रिया समान वेगों से चलती रहती हैं।

अभ्यास

19.1 सल्फ्यूरिक अम्ल बनाने की सम्पर्क विधि में सल्फर डाइ आक्साइड, सल्फर ट्राइ आक्साइड में आक्सीकृत होती है।

---

*जे० एन० विल्सन तथा आर० जी० डिकिन्सन, जर्न० अमे० केमि० सोसा०, 1937, 59, 1358।

(क) सल्फर डाइ आक्साइड तथा आक्सिजन के मध्य की अभिक्रिया के समीकरण एवं साम्यावस्था व्यंजक लिखिए।

(ख) एक निश्चित ताप एवं आक्सिजन सान्द्रता पर साम्यावस्था स्थिरांक का मान ऐसा है कि 10 वायु० पूर्ण दाब पर 50% SO_2, SO_3 में परिवर्तित हो जाती है। यदि पूर्ण दाब को द्विगुणित कर दिया जाय तो परिवर्तित अंश में वृद्धि होगी या घटती ?

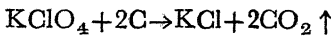
19.2 नाइट्रोजन स्थिरीकरण की चाप-विधि में वायु को विद्युत् चाप से होकर प्रवाहित करने पर वायु का कुछ अंश नाइट्रिक आक्साइड, NO में परिवर्तित हो जाता है। इस अभिक्रिया को उच्च दाब पर सम्पन्न न करके 1 वायु० दाब पर क्यों सम्पन्न किया जाता है ?

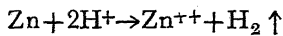
19.3 नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन से ऐमोनिया का संश्लेषण उच्च दाब पर क्यों किया जाता है ?

19-4 समांग तथा विषमांग अभिक्रियाओं के वेग

वह अभिक्रिया जो किसी समांग प्रणाली (जिसमें केवल एक प्रावस्था हो) में घटित होती है **समांग अभिक्रिया** कहलाती है। इनमें से अत्यधिक महत्वपूर्ण अभिक्रियायें गैसों (यथा विद्युत् चाप में नाइट्रिक आक्साइड का निर्माण, $N_2+O_2 \rightleftharpoons 2NO$) तथा द्रव विलयनों में घटित होती हैं। समांग अभिक्रियाओं के वेगों के सम्बन्ध में थोड़ी सी विवेचना पिछले अनुच्छेदों में की जा चुकी है। नीचे कुछ और विवेचना की जा रही है।

विषमांग अभिक्रिया वह है जिसमें दो या अधिक प्रावस्थायें व्यवहृत हों। इसका एक उदाहरण पोटैसियम परक्लोरेट द्वारा कार्बन का आक्सीकरण है :—

$$KClO_4+2C \rightarrow KCl+2CO_2\uparrow$$

यह दो ठोस प्रावस्थाओं की अभिक्रिया है। यह तथा इसी प्रकार की अन्य अभिक्रियायें परक्लोरेट नोदकों के प्रज्वलित किये जाने पर घटित होती हैं। (ये नोदक जिनका प्रयोग वायुयानों के उतारने तथा राकेटों के नोदन के लिये होता है, कार्बन ब्लैक (कजली) के सूक्ष्म कणों तथा पोटैसियम क्लोरेट के मिश्रण से बनते हैं जो प्लास्टिक बन्धक द्वारा परस्पर बँधे रहते हैं)। दूसरा उदाहरण अम्ल में जिंक (यशद) का विलयन है :—

$$Zn+2H^+ \rightarrow Zn^{++}+H_2\uparrow$$

इस अभिक्रिया में तीन प्रावस्थायें हैं—ठोस जिंक प्रावस्था, जलीय विलयन तथा उद्भूत हाइड्रोजन द्वारा निर्मित गैसीय प्रावस्था।

समांग अभिक्रियाओं का वेग

अधिकांश वास्तविक रासायनिक प्रक्रम अत्यन्त जटिल होते हैं और उनके वेगों का विश्लेषण होना अत्यन्त कठिन हैं। ज्यों ज्यों अभिक्रिया होती रहती है, अभिक्रिया करने वाले पदार्थ समाप्त होते और नवीन पदार्थ बनते रहते हैं। अभिक्रिया द्वारा मुक्त अथवा अवशोषित ऊष्मा के द्वारा प्रणाली का ताप बदलता रहता है। और भी ऐसे प्रभाव हो सकते हैं जो अभिक्रिया को जटिल ढंग से प्रभावित कर रहे हों। अभिक्रिया वेगों के सम्बन्ध में ठीक ठीक

जानकारी प्राप्त करने के लिए रसायनज्ञों ने इस समस्या को अधिक से अधिक सरल बनाने का प्रयास किया है। समांग अभिक्रियाओं के सम्बन्ध में (गैसीय या द्रव विलयन में), जो स्थिर ताप पर घटित होती है, अच्छी जानकारी उपलब्ध हो चुकी है। अभिक्रिया पात्र को ताप-स्थापी में, जिसे किसी ताप पर स्थिर रखा जाता है, रखकर प्रयोग किये जाते हैं। उदाहरणार्थ, कमरे के ताप पर हाइड्रोजन गैस तथा आयोडीन बाष्प को मिलाया जा सकता है और हाइड्रोजन आयोडाइड में उनके रूपान्तरित होने का अनुगमन गैस के रंग के परिवर्तन को प्रेक्षित करके किया जा सकता है क्योंकि आयोडीन बाष्प बैंगनी रंग की होती है जब कि अभिक्रिया के अन्य पदार्थ रंगविहीन होते हैं। समांग प्रणालियों में अभिक्रिया वेग के सरल मात्रात्मक सिद्धान्त की विवेचना पिछले अनुच्छेदों में हो चुकी है।

किसी गैसीय मिश्रण, जैसे कि हाइड्रोजन तथा आक्सिजन, का विस्फोट एव किसी तीव्र विस्फोटक, जैसे कि ग्लिसरिल ट्राइनाइट्रेट (नाइट्रोग्लिसरिन) का अधिस्फोट, ये रोचक रासायनिक अभिक्रियायें हैं किन्तु इन अभिक्रियाओं के वेगों का विश्लेषण कर पाना कठिन है क्योंकि इनके साथ-साथ ताप तथा दाब में महान परिवर्तन होते हैं।

ग्लिसरिल ट्राइनाइट्रेट जैसे किसी तीव्र विस्फोटक के अधिस्फोटन द्वारा कतिपय रासायनिक अभिक्रियाओं के उच्च वेग प्रदर्शित होते हैं। ग्लिसरिल ट्राइनाइट्रेट के नमूने में से होकर जिस वेग से अधिस्फोट तरंग गतिशील होती है वह लगभग 20,000 फुट प्रति सेकंड है। फलतः किसी तीव्र विस्फोटक नमूने का कई ग्राम एक सेकंड के दस लाखवें भाग से भी कम में पूर्णतः अपघटित हो सकता है और यह अधिस्फोट तरंग के $\frac{1}{4}''$ गति करने का समय है। एक दूसरी अभिक्रिया जो अत्यन्त तीव्रता से घटित होती है वह है भारी परमाणुओं के नाभिकों का विखण्डन। किसी परमाणु बम के विस्फोट के समय कई पौंड U^{235} अथवा Pu^{239} का नाभिकीय विखंडन एक सेकंड के दस लाखवें भाग में हो सकता है (अध्याय 32)।

विषमांग अभिक्रियाओं का वेग

विषमांग अभिक्रियाएं, अभिक्रिया प्रावस्थाओं के पृष्ठों (**अन्तःपृष्ठों**) पर ही घटित होती हैं और पृष्ठों की सीमा विस्तृत करके इन्हें तीव्रतर बनाया जा सकता है। अतः सूक्ष्मतः विचूर्णित जिंक स्थूल जिंक की अपेक्षा अधिक तीव्रतापूर्वक अभिक्रिया करता है और पोटैसियम परक्लोरेट को सूक्ष्मतर क्रिस्टलीय चूर्ण के रूप में विचूर्णित कर देने से परक्लोरेट नोदक का ज्वलन वेग बढ़ जाता है।

कभी-कभी अन्तःपृष्ठ के निकट ही **अभिकारक समाप्त हो जाता है** और अभिक्रिया मन्द पड़ जाती है। तब मिश्रण को **आलोड़ित** करने से अभिक्रिया त्वरित हो जाती है क्योंकि इससे अभिक्रिया क्षेत्र में अभिकारक की नवीन सम्पूर्ति हो जाती है।

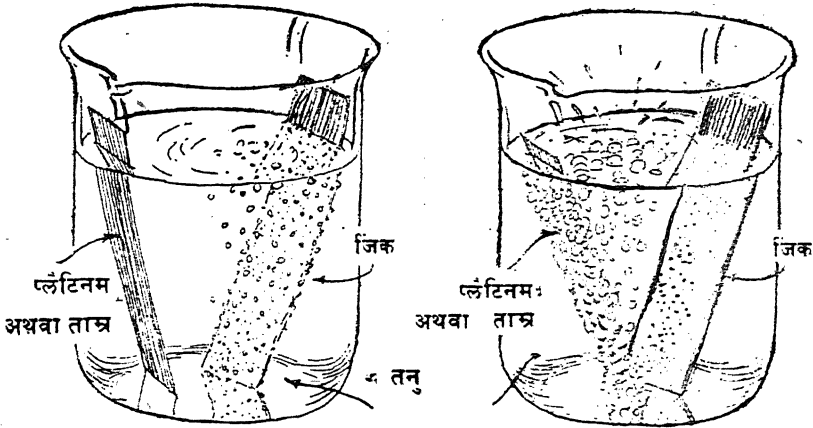
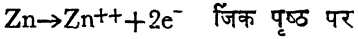
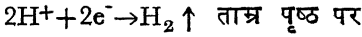
उत्प्रेरक समांग एवं विषमांग दोनों ही प्रकार की अभिक्रियाओं को त्वरित कर सकते हैं।

प्रायः समस्त रासायनिक अभिक्रियाओं के वेग प्रमुख रूप में **ताप** पर निर्भर करते हैं। ताप के प्रभाव की विवेचना प्रस्तुत अध्याय के परवर्ती अनुभाग में की गई है।

कुछ रासायनिक अभिक्रियाओं को त्वरित करने के लिये **विशिष्ट युक्तियों** का सहारा लिया जा सकता है। जिंक कणों के पृष्ठ पर पारद की अत्यल्प मात्रा प्रयुक्त करने से जिंक-पारद मिश्रण बन जाता है जिससे जिंक की अपचयन अभिक्रियाओं का वेग बढ़ जाता है।

मुक्त हाइड्रोजन के बुलबुलों के कारण अम्ल में जिक का विलयनीकरण कुछ कुछ मन्द पड़ जाता है जिसके कारण जिंक की समस्त पृष्ठके साथ अम्ल अपना सम्पर्क स्थापित नहीं कर पाता। यह प्रभाव किसी अक्रियाशील धातु की पट्टिका, यथा ताम्र या प्लैटिनम को जिक के साथ वैद्युत् सम्पर्क में लाकर दूर किया जा सकता है (चित्र 19.2)। तब अभिक्रिया दो पृथक् इलेक्ट्रान अभिक्रियाओं के रूप में अग्रसर होती है। ताम्र या प्लैटिनम की पृष्ठ पर हाइड्रोजन उन्मुक्त होती है और जिंक पट्टिका की पृष्ठ पर जिक विलयित होता रहता है:

$2H^{+}+2e^{-}\rightarrow H_2\uparrow$ ताम्र पृष्ठ पर

$Zn\rightarrow Zn^{++}+2e^{-}$ जिक पृष्ठ पर

चित्र 19.2 सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ एक अक्रिय धातु पट्टिका तथा एक जिक (यशद) पट्टिका की अन्तर अभिक्रिया। बाईं ओर पट्टिकायें सम्पर्क में नहीं हैं जबकि दाईं ओर वे सम्पर्क में हैं।

वैद्युत सम्पर्क द्वारा इलेक्ट्रान जिक पट्टिका से ताम्र पट्टिका की ओर प्रवाहित होते हैं और विलयन के विभिन्न भागों में आयनों के स्थानान्तरण द्वारा विद्युत् उदासीनता स्थायी बनी रहती है।

अम्ल में सूक्ष्म मात्रा में क्यूप्रिक आयन मिला देने से अम्ल में जिक का विलयनीकरण त्वरित हो जाता है। इसकी सम्भावित प्रक्रिया यह है कि विलयन में जिक क्यूप्रिक आयन को प्रतिस्थापित कर देता है जिससे जिक की पृष्ठ पर धात्विक ताम्र के छोटे छोटे कण निक्षेपित हो जाते हैं और ये छोटे कण उपर्युक्त विधि से क्रिया करते हैं।

19–5 उत्प्रेरण

रासायनिक उद्योग की सतत महान प्रगति के साथ ही अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारकों का अध्ययन भी महत्वपूर्ण हो गया है। इसका उदाहरण टोलूईन उत्पादन की आधुनिक विधि है जो ट्राइनाइट्रोटोल्वीन (टी० एन० टी०) विस्फोटक के बनाने तथा अन्य कार्यों के लिए प्रयुक्त होता है। पेट्रोलियम में मेथिल चक्रीय हेक्सेन, C_7H_{14}, नामक

पदार्थ प्रचुर मात्रा में पाया जाता है। उच्च ताप तथा निम्न दाब पर इसे टोलूईन, C_7H_8 तथा हाइड्रोजन में अपघटित हो जाना चाहिए किन्तु यह अभिक्रिया इतनी मन्द है कि व्यापारिक पैमाने पर इसे तब तक कार्य रूप में परिणत नहीं किया जा सका जब तक यह खोज नहीं हो पाई कि धातु आक्साइडों का मिश्रण इस अभिक्रिया के वेग को इतना तीव्र कर देता है कि यह विधि व्यवहृत की जा सके। आक्साइड मिश्रण की तरह का पदार्थ जो स्वयं परिवर्तित हुए बिना अभिक्रिया वेग को बढ़ा दे, **उत्प्रेरक** कहलाता है। इसके पूर्व उत्प्रेरण के अनेक उदाहरण दिये जा चुके हैं, और अन्य उदाहरण बाद के अध्यायों में दिये जावेंगे।

उत्प्रेरकों का अत्यधिक व्यावहारिक महत्व न केवल औद्योगिक रसायन में है वरन् जीवन के लिये भी है। शरीर में अनेक उत्प्रेरक वर्तमान हैं जिन्हें **किण्वज** कहते हैं, जो विभिन्न शरीरक्रियात्मक अभिक्रियाओं को गतित्वरित करते हैं। उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होने के लिए सम्भवत: विटामिनों की आवश्यकता होती है जो किण्वजों के रचक होते हैं। किण्वजों एवं विटामिनों की विवेचना अध्याय 31 में की जावेगी।

ऐसी धारणा है कि उत्प्रेरक अभिकृत्य अणुओं को समीप लाकर और उन्हें अनुकूल विन्यासों में रखकर अभिक्रियाओं को गतित्वरित करते हैं। दुर्भाग्यवश उत्प्रेरकीय सक्रियता की मूलभूत प्रकृति के सम्बन्ध में इतना अल्प ज्ञान है कि उपयुक्त उत्प्रेरक की खोज अधिकतर आनुभविक होती है। किसी उत्प्रेरकीय अभिक्रिया का परीक्षण, जैसे कि किसी प्रस्तावित रासायनिक प्रक्रम का परीक्षण, यह करके देखा जाता है कि वह सफल होती है अथवा नहीं।

रासायनिक साम्यावस्था पर उत्प्रेरण का प्रभाव

ऊष्मागतिकी के नियमों के फलस्वरूप **कोई भी प्रणाली जो साम्यावस्था में हो उत्प्रेरक के डालने से परिवर्तित नहीं होती।** उत्प्रेरक उस वेग को तो बढ़ा सकता है जिससे कोई प्रणाली अन्तिम साम्यावस्था को प्राप्त करती है किन्तु वह साम्यावस्था स्थिरांक को परिवर्तित नहीं कर सकती। साम्यावस्था के अन्तर्गत पश्च अभिक्रिया वेग पर उत्प्रेरक का उतना ही प्रभाव होता है जितना कि संगत अग्र अभिक्रिया पर।

यह सत्य है कि कोई प्रणाली जो दीर्घकाल तक अपरिवर्तित रही हो, (प्रत्यक्षत: साम्यावस्था पर) उत्प्रेरक की अल्प मात्रा मिलाने पर उसकी अभिक्रिया फिर से चालू हो सकती है। अत: कमरे के ताप पर हाइड्रोजन तथा आक्सिजन का मिश्रण दीर्घ काल तक प्राय: अपरिवर्तित रहता है किन्तु यदि सूक्ष्मत: विभाजित प्लैटिनम (प्लैटिनम श्याम) की सूक्ष्म मात्रा भी गैस में मिला दी जाती है तो अभिक्रिया चालू हो जाती है और तब तक चलती रहती है जब तक कि प्रतिकृत्य गैसों में से एक भी गैस शेष रहती है। ऐसी दशा में उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में यह प्रणाली $2H_2+O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$, अभिक्रिया के प्रति साम्यावस्था पर नहीं रहती किन्तु मितस्थायी साम्यावस्था में रहती है और इससे जल बनने का वेग इतना न्यून होता है कि वास्तविक साम्यावस्था सहस्रों वर्षों से भी नहीं प्राप्त हो सकती।

मितस्थायी साम्यावस्था की सम्भावना के कारण निम्न साम्यावस्था संलक्षण को व्यवहार में लाना आवश्यक होता है:

किसी एक अभिक्रिया के प्रति कोई प्रणाली तभी साम्यावस्था को प्राप्त समझी जाती है जब विपरीत अभिक्रिया द्वारा भी अग्र अभिक्रिया के ही तुल्य वैसी ही अन्तिम दशा प्राप्त की जा सके। यह वास्तविक साम्यावस्था ही **स्थायी साम्यावस्था** कही जाती है।

19-6 अभिक्रिया वेग की ताप-निर्भरता

यह नित्यप्रति का अनुभव है कि ताप बढ़ाने पर रासायनिक अभिक्रियायें त्वरित हो जाती हैं। वास्तव में, यह प्रायः समस्त रासायनिक अभिक्रियाओं के लिये सत्य है और अधिकांश प्रकार की अभिक्रियाओं में अभिक्रिया वेग की ताप-निर्भरता आश्चर्यजनक रूप से एक-सी है— **ताप में प्रत्येक 10° से० की वृद्धि करने से अधिकांश अभिक्रियाओं का वेग लगभग दुगुना हो जाता है।**

यह अत्यन्त उपयोगी नियम है। यह एक स्थूल नियम मात्र है–अधिकांश अभिक्रियाओं में 10° का गुणनखण्ड 2 के लगभग होता है किन्तु कभी-कभी इतना कम हो जाता है कि 1.5 हो अथवा इतना अधिक हो जाय कि 4 हो। अत्यन्त बड़े अणुओं, जैसे कि प्रोटीन, की अभिक्रियाओं में इससे भी बड़े ताप गुणांक हो सकते हैं। अंडे के ऐल्बुमिन (अण्ड खेतक) के विकृतीकरण का वेग (जब अंडा उबाला जाता है तो यह प्रक्रम होता है) कभी-कभी 10° ताप बढ़ने पर लगभग पचास गुना हो जाता है।

उदाहरण 3 : एक प्रयोग में पोटैसियम क्लोरेट का एक नमूना 20 मिनट में 90% अपघटित हुआ। यदि इस नमूने को 20° और अधिक गरम किया गया होता तो इतने अपघटन में कितना समय लगा होगा ?

हल : इसमें $\frac{1}{4}$ समय लगा होता क्योंकि प्रत्येक 10° ताप वृद्धि पर $\frac{1}{2}$ गुणन खंड के आ जाने से यह $\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}=\frac{1}{4}$ हो जावेगा।

स्वतोदहन : ईंधनों की दहन जैसी अभिक्रियायें दहन के प्रारम्भ हो जाने पर अत्यन्त तीव्रता से अग्रसर होती हैं, किन्तु वायु के साथ अनन्त काल तक सम्पर्क में रहकर भी यही ईंधन नहीं जलते। ऐसी दशाओं में कमरे के ताप पर अभिक्रिया वेग अत्यन्त कम होता है। आग जलाने के प्रक्रम में ईंधन के किसी एक भाग के ताप को तब तक बढ़ाया जाता है जब तक कि यह अभिक्रिया तीव्रतापूर्वक अग्रसर नहीं होने लगती। यह ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया इतनी ऊष्मा मुक्त करती है कि ईंधन के दूसरे भाग का ताप ज्वलन-ताप तक पहुँच जाता है और इस प्रकार यह प्रक्रम चालू रहता है।

तेल से सिक्त चिथड़ों या अन्य ज्वलनशील पदार्थों का आक्सीकरण कमरे के ताप पर इतनी तीव्रता से हो सकता है कि पर्याप्त ऊष्मा उत्पन्न होने से ताप कुछ-कुछ बढ़ जाय। इससे आक्सीकरण त्वरित होता है और ऊष्मन बढ़ जाता है, यहाँ तक कि पूरा पिंड जलने लगता है। यह प्रक्रम **स्वतोदहन** कहलाता है।

19-7 रासायनिक साम्यावस्था पर ताप परिवर्तन का प्रभाव

जिस अभिक्रिया के चालू रहने पर ऊष्मा क्षिप्त हो वह **ऊष्माक्षेपी** अभिक्रिया कहलाती है और जिसमें ऊष्मा अवशोषित हो **ऊष्माशोषी** अभिक्रिया कहलाती है।

ल शातलिए के सिद्धान्त से हम यह प्रागुक्ति कर सकते हैं कि **यदि अभिक्रिया ऊष्माशोषी हुई तो ताप की वृद्धि के द्वारा अभिक्रिया पूर्णता की ओर अग्रसर होगी (साम्यावस्था स्थिरांक बढ़ जाने से) और यदि अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी हुई तो अभिक्रिया पीछे की ओर बढ़ेगी (साम्यावस्था स्थिरांक घट जाने के कारण)।**

उदाहरणार्थ, कमरे के ताप पर $NO_2-N_2O_4$ प्रणाली पर विचार करें। जब N_2O_4 अणु दो NO_2 अणुओं में वियोजित होता है तो ऊष्मा अवशोषित होती है। यदि

इस अभिक्रिया मिश्रण का ताप कुछ ही अंश बढ़ा दिया जाय तो ल शातलिए सिद्धान्त के अनुसार साम्यावस्था इस प्रकार परिवर्तित होगी जिससे कि प्रारम्भिक ताप प्राप्त हो सके अर्थात् ऊष्मा ऊर्जा को प्रयुक्त करके प्रणाली के ताप को कम देगी। ऐसा नाइट्रोजन टेट्राक्साइड के अधिक अणुओं के अपघटन द्वारा ही सम्भव हो सकता है, फलतः उपर्युक्त कथनानुसार, साम्यावस्था स्थिरांक इस प्रकार से परिवर्तित होगा कि वह N_2O_4 अणुओं के अधिकाधिक वियोजन के अनुरूप हो।

यह सिद्धान्त बड़े ही व्यावहारिक महत्व का है। उदाहरणार्थ, नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन से ऐमोनिया का संश्लेषण ऊष्माक्षेपी है (निर्मित ऐमोनिया के प्रत्येक मोल से 11.0 किलोकैलारी ऊष्मा मुक्त होती है) अतः ताप को यथासम्भव निम्न रखते हुए ऐमोनिया की प्राप्ति को अधिकतम बनाया जाता है। जब निम्न तापों पर अभिक्रिया को काफी तीव्र बना सकने वाले उत्प्रेरक खोज निकाले गये तो तत्वों से ऐमोनिया उत्पादन की व्यापारिक विधि व्यावहारिक बन सकी।

19·8 प्रकाश रसायन

अनेक रासायनिक अभिक्रियायें प्रकाश के प्रभाव से अग्रसर होती हैं। उदाहरणार्थ, एक रंजित वस्त्र प्रकाश में रखे जाने पर धूमिल पड़ जाता है क्योंकि सूर्य के प्रकाश द्वारा रंजक के अणु विनष्ट हो जाते हैं। इस प्रकार की अभिक्रियायें **प्रकाश रासायनिक अभिक्रियायें** कहलाती हैं। प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया का श्रेष्ठ उदाहरण पौधों की पत्तियों में कार्बन डाइ आक्साइड तथा जल के द्वारा कार्बोहाइड्रेट तथा आक्सिजन का निर्माण है जिसमें क्लोरोफिल नामक हरित पदार्थ उत्प्रेरक का काम करता है।

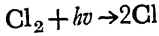
प्रकाश रसायन का प्रथम सिद्धान्त, जिसकी खोज ग्रोथस ने सन् 1818 में की, यह बताता है कि **केवल अवशोषित प्रकाश ही प्रकाशरासायनिक रूप से प्रभावोत्पादक होता है।** इसीलिए प्रणाली में रंगीन पदार्थ का होना आवश्यक होता है, क्योंकि दृश्य प्रकाश के साथ यही प्रकाशरासायनिक सक्रियता प्रदर्शित करता है। प्राकृतिक प्रकाश-संश्लेषण के प्रक्रम में यह पदार्थ हरित क्लोरोफिल होता है।

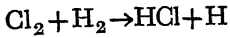
प्रकाश रसायन का द्वितीय सिद्धान्त सन् 1912 में आइंस्टीन द्वारा सूत्रबद्ध किया गया जो इस प्रकार है :

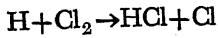
एक प्रकाश-क्वान्टम के अवशोषिण द्वारा अभिकृत्य पदार्थ का एक ही अणु सक्रियित किया जा सकता है और अभिक्रिया घटित हो सकती है। प्रकाश क्वान्टम, ऊर्जा की वह अल्पतम मात्रा है जो किसी द्रव्य प्रणाली द्वारा प्रकाश-किरण पुंज में से विलग कर ली जाती है। इसका परिमाण प्रकाश की आवृति पर निर्भर करता है। यह $h\nu$ के समतुल्य है, जहां h प्लैंक का स्थिरांक है जिसका मान 66238×10^{-27} अर्ग सेकण्ड है और ν प्रकाश-आवृति है जो c/λ के बराबर है जिसमें c प्रकाश वेग एवं λ प्रकाश का तरंगदैर्ध्य है। कुछ प्रणालियों में, जैसे कि पर्याप्त स्थायी रंजक से मुक्त पदार्थ में, प्रत्येक अपघट्य परमाणु द्वारा कई प्रकाश क्वान्टा अवशोषित होते हैं। ऐसे पदार्थों में रंजकों का धूमिल पड़ना एक अत्यन्त मन्द एवं अक्षम प्रक्रम होता है। कुछ सरल प्रणालियों में एक क्वान्टम प्रकाश के अवशोषण से ही एक अणु में अभिक्रिया अथवा अपघटन प्रारम्भ हो जाता है।

कुछ ऐसी भी रासायनिक प्रणालियाँ हैं जिनमें एक प्रकाश क्वान्टम द्वारा **अभिक्रियाओं की शृंखला** आरम्भ हो सकती है। इसका उदाहरण हाइड्रोजन तथा क्लोरीन की प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया है। हाइड्रोजन तथा क्लोरीन के मिश्रण को अन्धकार में रखने से कोई

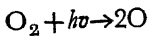
क्रिया नहीं होती किन्तु यदि इसमें नीला प्रकाश दीपित किया जाय तो तुरन्त ही अभिक्रिया प्रारम्भ हो जाती है। हाइड्रोजन समस्त दृश्य प्रकाश के लिए पारदर्शक है किन्तु नीले प्रकाश के प्रबल अवशोषण के कारण क्लोरीन का रंग पीत हरित होता है और यही क्लोरीन इस मिश्रण में प्रकाश-रासायनिक रूप से सक्रिय रचक है। नीले प्रकाश के एक क्वान्टम के अवशोषण द्वारा क्लोरीन अणु दो क्लोरीन परमाणुओं में खण्डित हो जाता है :—

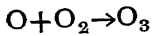
$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl$$

तब ये क्लोरीन परमाणु हाइड्रोजन परमाणुओं से अभिक्रिया करके हाइड्रोजन क्लोराइड अणु तथा हाइड्रोजन परमाणु बनाते हैं :

$$Cl_2 + H_2 \rightarrow HCl + H$$

ये उन्मुक्त हाइड्रोजन परमाणु क्लोरीन अणुओं से अभिक्रिया करके हाइड्रोजन क्लोराइड अणु तथा क्लोरीन परमाणु बनाते हैं :

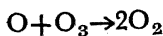
$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

ये नवनिर्मित क्लोरीन परमाणु उसी प्रकार से अभिक्रिया करने लगते हैं जिस प्रकार प्रारम्भ में प्रकाश द्वारा उत्पन्न क्लोरीन परमाणु। और इस प्रकार से अभिक्रियाओं की शृंखला प्रारम्भ हो जाती है जिसके फलस्वरूप हाइड्रोजन क्लोराइड उत्पन्न होता है। इस विधि से केवल एक प्रकाश क्वान्टम के अवशोषण से सहस्रों हाइड्रोजन क्लोराइड अणु बन सकते हैं। यह देखा जा सकता है कि हाइड्रोजन तथा क्लोरीन के मिश्रण को नीले प्रकाश द्वारा अनुप्रभावित करने पर विस्फोट हो जाता है। अभिक्रियाओं की यह शृंखला क्लोरीन परमाणुओं के पुनः संयोजन द्वारा क्लोरीन अणु बनने से समाप्त हो सकती है। अणु बनने की यह अभिक्रिया क्लोरीन के दो परमाणुओं द्वारा या तो गैस पात्र की भित्तियों से टकराने अथवा गैस के अन्य परमाणु या अणु से टकराने पर घटित होती है।

भूभौतिक तथा जैविकीय महत्व की एक प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया आक्सिजन से ओज़ोन का निर्माण है। आक्सिजन दृश्य प्रकाश एवं निकट पराबैंगनी क्षेत्र में प्रकाश के प्रति पारदर्शक है किन्तु दूरस्थ पराबैंगनी क्षेत्र में -1600 Å से 1800 Å तक–प्रकाश का प्रबल शोषण करती है। प्रत्येक अवशोषित प्रकाश क्वान्टम एक आक्सिजन अणु को दो आक्सिजन परमाणुओं में वियोजित कर देता है :

$$O_2 + h\nu \rightarrow 2O$$

इसके पश्चात् वह अभिक्रिया घटित होती है जिसमें प्रकाश क्वान्टम के अवशोषण की आवश्यकता नहीं पड़ती :

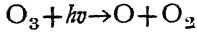
$$O + O_2 \rightarrow O_3$$

इस प्रकार प्रत्येक अवशोषित प्रकाश क्वान्टम पर ओज़ोन, O_3, के दो अणु उत्पन्न होते हैं। किन्तु साथ ही, ये ओज़ोन अणु आक्सिजन परमाणुओं से संयोग करके अथवा प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया द्वारा विनष्ट भी हो सकते हैं।

आक्सिजन परमाणु के साथ संयोग करने की अभिक्रिया इस प्रकार है :—

$$O + O_3 \rightarrow 2O_2$$

ओज़ोन के प्रकाश-रासायनिक निर्माण एवं ओज़ोन के विनाश की अभिक्रियाय प्रकाश-रासायनिक साम्यावस्था उत्पन्न कर देती हैं जिससे किरणित आक्सिजन में ओज़ोन की अल्प

सान्द्रता बनी रहती है। वायुमण्डल का वह स्तर जिसमें ओज़ोन का अधिकांश भाग विद्यमान रहता है, पृथ्वी की सतह से 15 मील ऊपर है और **ओज़ोन स्तर** कहलाता है।

ओज़ोन स्तर की भूभौतिक एवं जैविकीय महत्ता ओज़ोन द्वारा निकट पराबैंगनी क्षेत्र में, 2400Å से 3000Å तक, प्रकाश के अवशोषण के कारण है। यह एक प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया है :

$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$

इस अभिक्रिया के कारण ओज़ोन पराबैंगनी प्रकाश का इतनी तीव्रता से अवशोषण करता है कि यह सूर्य-प्रकाश के पृथ्वी की सतह तक पहुँचने के पूर्व ही उसमें से समस्त पराबैंगनी प्रकाश को पृथक् कर लेता है। यह पराबैंगनी प्रकाश, जिसका अवशोषण होता है, प्रकाश रासायनिक रूप में जीवन-प्रक्रमों के लिये आवश्यक अनेक कार्बनिक अणुओं का विनाशक है और यदि यह पराबैंगनी प्रकाश ओज़ोन स्तर द्वारा पृथ्वी में पहुँचने के पूर्व न रोक लिया जाय तो जीना दूभर हो जाय।

एक दूसरी रोचक प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया है फोटोग्राफीय पायस में सिलवर हैलोजेनाइड के कणों का श्याम पड़ जाना। विशुद्ध सिलवर हैलोजेनाइड अत्यन्त संवेदी नहीं होते किन्तु अविशोषित पदार्थ एवं पायस-जिलैटिन (सरेस) इनकी संवेदनशीलता को बढ़ा देते हैं। प्रकाश-रासायनिक क्रिया द्वारा कण के अंशतः अपघटित हो जाने पर रासायनिक व्यक्तीकरण द्वारा अपघटन को पूर्ण किया जा सकता है (अध्याय 28)।

नीलछाप पत्र (ब्लूप्रिंट पेपर) द्वारा एक और रोचक उदाहरण प्रस्तुत होता है। यह नीलछाप पत्र पोटैसियम फेरीसायनाइड तथा फेरिक सिट्रेट के विलयन द्वारा पत्र को उपचारित करके तैयार किया जाता है। प्रकाश में सिट्रेट आयन फेरिक आयन को फेरस में अपचित कर देता है, जो फेरीसायनाइड के साथ संयोग करके एक अविलेय नीला यौगिक $KFe\,Fe(CN)_6\,H_2O$ बनाते हैं जिसे **प्रशियन नील** कहते हैं। अन्त में अनभिकृत पदार्थों को जल द्वारा पत्र में से धोकर बाहर निकाल दिया जाता है।

अभ्यास

19.4 साधारण भोजन पकाने के बर्तन की अपेक्षा दाब-कुकर में भोजन जल्दी क्यों पकता है ?

19.5 ताप बढ़ाने से $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$ अभिक्रिया विपरीत अभिक्रिया की अपेक्षा अधिक त्वरित होती है या कम ?

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

अभिक्रिया वेग। अभिक्रिया वेग को निश्चित करने वाले कारक। समांग अभिक्रियायें। विषमांग अभिक्रियायें, विस्फोट, अविस्फोट, अविस्फोट वेग।

विरोधी अभिक्रियाओं की तुल्य गतियों के परिणामस्वरूप रासायनिक साम्यावस्था। साम्यावस्था समीकरण। साम्यावस्था स्थिरांक।

अभिक्रिया वेग तथा रासायनिक साम्यावस्था पर दाब में परिवर्तन का प्रभाव।

सान्द्रता और आंशिक दाब के रूप में साम्यावस्था स्थिरांक की अभिव्यक्ति।

अभिक्रिया वेग तथा रासायनिक साम्यावस्था पर ताप परिवर्तन का प्रभाव।

प्रकाश रसायन। प्रकाश रसायन का प्रथम नियम—किसी रासायनिक अभिक्रिया के घटित होने के लिये प्रकाश का अवशोषण आवश्यक। प्रकाश रसायन का द्वितीय नियम। शृंखला अभिक्रियायें। ओज़ोन का निर्माण, ओज़ोन स्तर। फोटोग्राफीय पायस। नीलछाप पत्र।

अभ्यास

19.6 यदि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में जिंक का विलयनीकरण जिंक के पृष्ठ क्षेत्रफल के समानुपाती हो तो 1 ग्राम भार वाले एक ही जिंक के घन (क्यूब) की अपेक्षा 1 मिग्रा० भार वाले 1000 जिंक के घन (क्यूब) कितनी जल्दी अम्ल में विलयित हो जावेंगे?

19.7 निम्न समीकरणों के लिए साम्यावस्था–व्यंजक लिखिये :—

(क) $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$

(ख) $CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$ (गैस)

(ग) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

19.8 यदि इस अध्याय के उदाहरण 1 में आंशिक दाबों को वायुमण्डल में न व्यक्त करके मिमी० Hg में व्यक्त किया जाय तो HI बनने के साम्यावस्था-स्थिरांक का क्या मान होगा? मोल प्रति लिटर सान्द्रता व्यक्त होने पर क्या मान होगा?

19.9 लगभग 800° से० ताप पर आयोडीन बाष्प परमाणुओं में विघटित हो जाती है। यदि I_2 का आंशिक दाब द्विगुणित कर दिया जाय तो I का आंशिक दाब किस गुणनखंड द्वारा परिवर्तित होगा और वियोजन की मात्रा किस गुणनखंड से परिवर्तित होगी?

19.10 प्रयोग द्वारा यह ज्ञात हुआ कि जब हाइड्रोजन आयोडाइड को गरम करते हैं तो वियोजन की मात्रा बढ़ती है। यह बतलाइए कि हाइड्रोजन आयोडाइड का वियोजन ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है अथवा ऊष्माशोषी?

19.11 आटोमोबाइल टायर संचय किये जाने पर रबर के आक्सीकरण तथा अन्य अभिक्रियाओं द्वारा जीर्ण हो जाते हैं। संचयन ताप को 20° फा० कम करने पर संचयन की सुरक्षा अवधि को किस गुणनखण्ड से गुणा किया जाय?

19.12 यदि आपको तैल से भीगे कम्बलों को संचित करने को कहा जाय तो आप इन्हें कैसे संचित करेंगे?

19.13 सल्फ्यूरिक अम्ल में परमैंगनेट आयन तथा हाइड्रोजन परऑक्साइड की क्रिया प्रारम्भ हो जाने पर उनके अभिक्रिया वेग में जो अन्तर आता है उसकी व्या— कीजिये।

19.14 क्या उत्प्रेरक के डालने से किसी अभिक्रिया का साम्यावस्था स्थिरांक प्रभावित होता है? व्याख्या सहित उत्तर दीजिये।

19.15 कार्बन द्वारा कार्बन डाइ आक्साइड को कार्बन मोनोऑक्साइड में अपचित करके प्रोड्यूसर गैस तैयार की जाती है। 1 वायु० पूर्ण दाब पर इन दोनों आक्साइडों के साम्यावस्था मिश्रण में 1123° सें० पर आयतन के अनुसार 93.77% कार्बन मोनोऑक्साइड तथा 6.23% कार्बन डाइ आक्साइड है। इस ताप पर इस अभिक्रिया का साम्यावस्था स्थिरांक क्या होगा? यदि पूर्ण दाब 2 वायु० हो तो इस ताप पर साम्यावस्था के समय मिश्रण का संघटन क्या होगा?

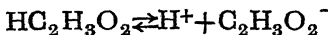
२०

अम्ल एवं समाधार

रासायनिक साम्यावस्था के मूलभूत सिद्धान्तों पर विचार कर लेने के पश्चात् अम्लों और समाधारों पर और अधिक विवेचना करना लाभकारी होगा, क्योंकि उनके अनेक गुण-धर्मों को निश्चित करने में रासायनिक साम्यावस्था की घटना महत्वपूर्ण होती है।

अध्याय 6 में अम्ल की परिभाषा एक हाइड्रोजन युक्त पदार्थ के रूप में जो जल में वियोजित होकर हाइड्रोजन आयन उत्पन्न करे, की गई थी, और समाधार की परिभाषा हाइड्रोक्साइड आयन, OH^- या हाइड्रोक्सिल समूह—OH युक्त पदार्थ के रूप में की गई थी जो जलीय विलयन में हाइड्रोक्साइड आयन के रूप में वियोजित हो सके। यह संकेत किया गया था कि हाइड्रोजन आयन, H^+, या यों कहें कि हाइड्रोनियम आयन, H_3O^+, के कारण अम्लीय विलयनों में एक विशेष तीक्ष्ण स्वाद होता है और हाइड्रोक्साइड आयन के कारण समाधारीय विलयनों में विशेष खारा स्वाद।*

अध्याय 10 में उल्लेख किया जा चुका है कि साधारण खनिज अम्ल (हाइड्रोक्लोरिक, नाइट्रिक, सल्फ्यूरिक अम्ल) विलयन में पूर्णरूपेण आयनित होकर अम्ल के सूत्र में प्रत्येक अम्लीय हाइड्रोजन परमाणु से एक हाइड्रोजन आयन उत्पन्न करते हैं जब कि अन्य अम्ल, जैसे कि ऐसीटिक अम्ल, बहुत कम हाइड्रोजन आयन उत्पन्न करते हैं। ऐसीटिक अम्ल-जैसे अम्ल **क्षीण (तनु) अम्ल** कहलाते हैं। ऐसीटिक अम्ल के 1 *F* विलयन का न तो उतना तीक्ष्ण स्वाद होता है और न वह जिंक जैसी सक्रिय धातु के साथ उतनी प्रचण्डता से अभिक्रिया ही करता है जितना कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का 1 *F* विलयन, जिसका कारण यह है कि ऐसीटिक अम्ल के 1 *F* विलयन में अवियोजित अणुओं, $HC_2H_3O_2$, की संख्या अधिक होती है और H^+ (अर्थात् H_3O^+ जिसके लिये हम सुविधा के हेतु H^+ संकेत ही प्रयुक्त करेंगे) तथा $C_2H_3O_2^-$ आयनों की संख्या अपेक्षतया न्यून। ऐसीटिक अम्ल के विलयन में स्थायी दशा पाई जाती है जिसे निम्न समीकरण द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं :—

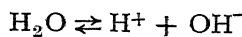
$$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$$

ऐसीटिक अम्ल के गुणधर्मों को समझने के लिए आवश्यक है कि इस स्थायी दशा के लिए साम्यावस्था व्यंजक सूत्रवद्ध किया जाय। इस साम्यावस्था व्यंजक के सहारे ऐसीटिक अम्ल के विभिन्न सान्द्रता वाले विलयनों के गुणधर्मों को पहले से ही बताया जा सकता है।

*अम्लीय विलयन में हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता हाइड्रोक्साइड आयनों की अपेक्षा अधिक होती है और समाधारीय विलयन में हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता हाइड्रोजन आयन से अधिक, देखिये अनुभाग 20.1।

इसी प्रकार किसी क्षीण समाधार की, यथा ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड, तथा क्षीण अम्लों एवं क्षीण समाधारों के द्वारा बने लवणों की विवेचना में भी रासायनिक साम्यावस्था के सामान्य सिद्धान्तों का उपयोग किया जा सकता है। साथ ही ये सिद्धान्त **सूचकों** के आचरण के सम्बन्ध में ज्ञान प्राप्त करने में उपयोगी होते हैं—सूचक वे रंगीन पदार्थ हैं (जिन्हें अध्याय 6 में वर्णित किया जा चुका है) जो यह बताते हैं कि विलयन अम्लीय है, उदासीन है अथवा समाधारीय है। ये सिद्धान्त और भी महत्वपूर्ण इसलिये हैं कि एक ही विलयन में हाइड्रोजन आयन तथा हाइड्रोक्साइड आयन की सान्द्रताओं के सम्बन्ध की विवेचना भी हो सकतीहै।

20–1 हाइड्रोजन-आयन सान्द्रता

जल के अध्याय (अध्याय 17) में यह उल्लेख किया जा चुका है कि विशुद्ध जल में केवल H_2O अणु ही नहीं होते वरन् उसमें हाइड्रोजन आयन होते हैं जिनकी सान्द्रता 1×10^{-7} मोल प्रति लिटर (25^0 से० पर) होती है और इतनी ही सान्द्रता में हाइ-ड्रोक्साइड आयन भी पाये जाते हैं। ये आयन जल के वियोजन द्वारा निर्मित होते हैं :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

जिस विधि से यह ज्ञात किया जा सका है कि विशुद्ध जल में हाइड्रोजन आयन तथा हाइड्रोक्साइड आयन होते हैं वह है जल की वैद्युत चालकता का मापन। अध्याय 10 में विलयन की वैद्युत चालकता की प्रक्रिया की विवेचना दी जा चुकी है। इस विवेचना के अनुसार एनोड के आसपास के क्षेत्र से धनायनों की गति द्वारा विलयन में से होकर विद्युत् आवेश कैथोड के क्षेत्र तक स्थानान्तरित होता है और ऋणआयनों द्वारा कैथोड के क्षेत्र से ऐनोड के क्षेत्र तक। यदि जल में किसी प्रकार के आयन न होते तो इसकी वैद्युत चालकता शून्य होती। जब अन्वेषकों ने बारम्बार आसवन द्वारा यथासम्भव विशुद्ध जल तैयार कर लिया तो यह देखा गया कि वैद्युत चालकता एक निश्चित अल्पमान तक पहुँची, जो हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अथवा सोडियम हाइड्रोक्साइड के 1 F विलयन के 1 करोडवें अंश के बराबर थी। इससे यह संकेत मिलता है कि जल का आयनन इतना ही होता है कि हाइड्रोजन आयनों तथा हाइड्रोक्साइड आयनों की सान्द्रता लगभग $\frac{1}{10}$ करोड़ मोल प्रति लिटर हो सके। परिष्कृत मापनों के द्वारा विशुद्ध जल में $[H^+]$ तथा $[OH]^-$ के लिए 25^0 से० पर यह मान 1.00×10^{-7} है।*

यह न कहकर कि विशुद्ध जल में हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता 1.00×10^{-7} है, यह कहा जाता है कि विशुद्ध जल का पी–एच 7 है। यह नवीन संकेत, पी–एच, निम्न प्रकार से परिभाषित किया जाता है :—

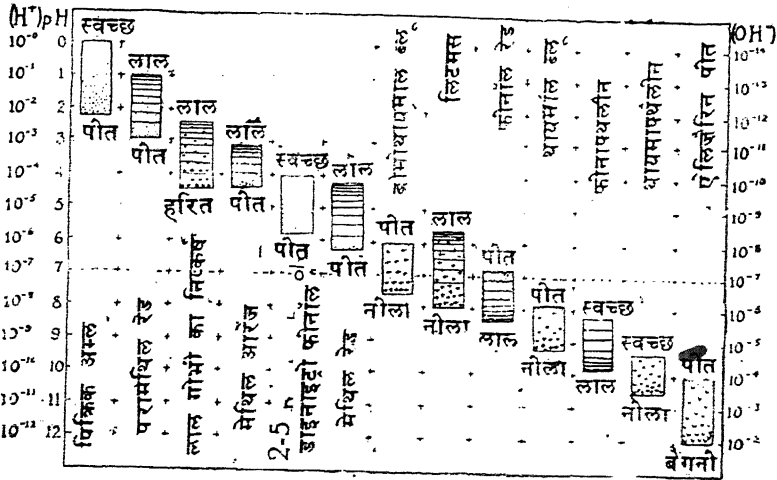
*आयनन बहुत कुछ ताप पर निर्भर करता है। 0^0 से० पर $[H^+]$ तथा $[OH^-]$ 0.83×10^{-7}; तथा 100^0 से० पर 6.9×10^{-7} है। जब सान्द्र समाधार एवं सान्द्र अम्ल के विलयन परस्पर मिलाये जाते हैं तो प्रचुर मात्रा में ऊष्मा मुक्त होती है जिससे यह सिद्ध होता है कि $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ अभिक्रिया में ऊष्मा मुक्त होती है फलत: जल की विघटन अभिक्रिया में ऊष्मा अवशोषित होगी। ल शातलिए के सिद्धान्त के अनुसार ताप में वृद्धि के कारण जल के वियोजन की साम्यावस्था इस प्रकार विचलित होगी कि प्रारम्भिक ताप प्राप्त हो सके अर्थात् अभिक्रिया ऐसी दिशा में घटित होगी कि ऊष्मा अवशोषित हो। यह दिशा है जल का हाइड्रोजन आयनों तथा हाइ-ड्रोक्साइड आयनों में वियोजन और इसीलिये इस सिद्धांत के अनुसार ताप में वृद्धि होने से जल के वियोजन में भी वृद्धि होनी चाहिए, जैसा कि प्रयोगात्मक रूप में पाया गया है।

पी-एच हाइड्रोजन आयन सान्द्रता का ऋणात्मक सामान्य लघुगणक होता है।

$$\text{पी-एच} = -\text{लघु } [H^+]$$

$$pH = -\log [H^+]$$

अथवा $[H^+] = 10^{-\text{पी-एच}} = \text{प्रतिलघु } (-\text{पी-एच})$

पी-एच की इस परिभाषा से हम यह देखते हैं कि यदि किसी विलयन में 1 मोल हाइड्रोजन आयन प्रति लिटर हों अर्थात् H^+ की सान्द्रता 10^{-0} हो तो उसका पी-एच शून्य होगा। इससे दशांश प्रबल विलयन में, जिसमें 0.1 मोल हाइड्रोजन आयन प्रति लिटर हो $[H^+] = 10^{-1}$ होगा और इसका पी-एच 1 होगा। हाइड्रोजन आयन सान्द्रता तथा पी-एच के सम्बन्ध को, सरल सान्द्रताओं के लिए, चित्र 20.1 के बाँईं ओर प्रदर्शित किया गया है।

चित्र 20.1 सूचकों का रंग परिवर्तन।

विज्ञान तथा औषधि में यह न कहकर कि "विलयन की हाइड्रोजन आयन सान्द्रता 10^{-3} है," किसी विलयन को यह कहकर वर्णित करने का प्रचलन है, कि "विलयन का पी-एच 3 है।" यह स्पष्ट है कि घातांकीय व्यंजक से बचने के लिए मात्रा के रूप में पी-एच उपयोगी है।

जैवकीय प्रक्रमों में क्रियाशील रासायनिक अभिक्रियायें प्रायः माध्यम की हाइड्रोजन आयन सान्द्रता के प्रति अत्यन्त संवेदनशील होती हैं। उद्योगों में, जैसे कि किण्वन उद्योग में, तैयार किये जाने वाले पदार्थों का पी-एच नियन्त्रण अत्यन्त महत्वपूर्ण होता है। इसमें कोई आश्चर्य की बात नहीं कि यवसुरा के किण्वासवन से सम्बन्धित समस्याओं पर कार्य करते हुए डेनमार्क के जैवरसायनज्ञ एस० पी० एल० सोरेन्सन ने पी-एच संकेत (pH) का सूत्रपात किया।

उदाहरण 1 : उस विलयन का पी-एच क्या होगा जिसमें $[H^+] = 0.0200$?

हल : 0.0200 का लघु 2×10^{-2} के लघु के बराबर है अर्थात् $0.301 - 2 = -1.699$।

किसी विलयन का पी-एच हाइड्रोजन आयन सान्द्रता का ऋणात्मक लघु होता है अतः इस विलयन का पी-एच=1.699 होगा।

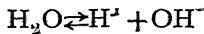
उदाहरण 2 : उस विलयन की हाइड्रोजन आयन सान्द्रता क्या होगी जिसका पी-एच 4.30 है?

हल : 4.30 पी-एच वाले विलयन में लघु $[H^+] = -4.30$ अथवा $= 0.70 - 5$

0.70 का प्रतिलघु 5.0 है और -5 का प्रतिलघु 10^{-5} है अतः विलयन की हाइड्रोजन आयन सान्द्रता$=5.0 \times 10^{-5}$ होगी।

10-2 जलीय विलयन में हाइड्रोजन आयन तथा हाइड्रोक्साइड आयन के मध्य साम्यावस्था

जल के आयनिक वियोजन का समीकरण इस प्रकार है :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

पिछले अध्याय में विकसित सिद्धान्त के अनुसार साम्यावस्था स्थिरांक का व्यजक निम्न प्रकार होगा :

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K$$

इस व्यंजक में $[H_2O]$ संकेत विलयन में जल की सक्रियता (सान्द्रता) को प्रदर्शित करता है (सक्रियता की विवेचना के लिये अनुभाग 18.11 भी देखिये)। तनु जलीय विलयन में जल की सक्रियता वही होती है जो विशुद्ध जल की, अतः तनु विलयनों के साम्यावस्था व्यंजक में से जल की सक्रियता को छोड़ दिया जाता है। फलतः K_1 तथा $[H_2O]$ के गुणनफल को एक दूसरे स्थिरांक, Kw के बराबर माना जा सकता है। तब हम

$[H^+] \times [OH^-] = Kw$ लिख सकते हैं।

इस व्यंजक से यह पता चलता है कि जल तथा तनु जलीय विलयनों में हाइड्रोजन आयन सान्द्रता तथा हाइड्रोक्साइड आयन सान्द्रता का गुणनफल किसी ताप पर स्थिर रहता है। 25^0 से० पर Kw का मान 1.00×10^{-14} मोल²/ली०² है। अतः विशुद्ध जल में 25^0 से० पर $[H^+]$ तथा $[OH^-]$ दोनों की सान्द्रतायें 1.00×10^{-7} मोल प्रति लिटर होती हैं और अम्लीय अथवा समाधारीय विलयनों में इन दोनों आयनों की सान्द्रता का गुणनफल 1.00×10^{-14} होता है।*

*यह स्मरण रखना होगा कि अनुभाग 18 11 में दी गई विवेचना के अनुसार आयनों की सक्रियतायें अत्यन्त तनु विलयनों को छोड़कर सरल सान्द्रताओं के बिल्कुल बराबर नहीं होती। अधिक सान्द्र विलयनों में आयनों के विद्युत आवेशों की अन्तः अभिक्रिया के कारण ये सक्रियतायें सान्द्रताओं की अपेक्षा न्यून हो जाती हैं। अतः सम्यावस्था के सही व्यंजक वे होंगे जिनमें सान्द्रताओं के बजाय आणविक प्रजातियों की सक्रियतायें प्रयुक्त हों। फलतः जल की साम्यावस्था के समीकरण में भी हाइड्रोजन आयन तथा हाइड्रोक्साइड आयन की सक्रियतायें ही प्रयुक्त होंगी। किन्तु उन अधिकांश परिकलनों में जिनसे हमारा प्रयोजन होगा, सान्द्रताओं को प्रयुक्त करने से कोई विशिष्ट त्रुटि नहीं आवेगी।

इस प्रकार से किसी उदासीन विलयन में हाइड्रोजन आयनों तथा हाइड्रोक्साइड आयनों की सान्द्रता 1.00×10^{-7} होगी । तनिक भी अम्लीय विलयन में 10 गुने हाइड्रोजन आयन होंगे (सान्द्रता 10^{-6}, पी–एच 6) और उदासीन विलयन की अपेक्षा हाइड्रोक्साइड आयनों की संख्या 1/10 होगी । जिस विलयन में उदासीन विलयन की अपक्षा 100 गुने हाइड्रोजन आयन होंगे (सान्द्रता 10^{-5}, पी–एच 5) उसमें उदासीन विलयन की अपेक्षा शतांश हाइड्रोक्साइड आयन होंगे और इसी प्रकार से आगे भी। कोई विलयन जिसमें प्रति लिटर 1 मोल सान्द्र अम्ल हो, उसकी हाइड्रोजन आयन सान्द्रता 1 होगी और पी–एच 0 (शून्य)। इतने सान्द्र अम्लीय विलयन में कुछ हाइड्रोक्साइड आयन भी होते हैं जिनकी सान्द्रता 1×10^{-14} होगी । यद्यपि यह अत्यन्त छोटी संख्या है किन्तु इससे इकाई आयतन में आयनों की बड़ी संख्या प्रदर्शित होती है। एवोग्रैड्रो संख्या 0.602×10^{24} होती है फलतः 10^{-14} मोल प्रति लिटर की सान्द्रता 0.602×10^{10} आयन प्रति लिटर अथवा 0.602×10^{7} आयन प्रति मिली० के तुल्य होगी अर्थात् प्रति मिली० में 6000,000 हाइड्रोक्साइड आयन होंगे।

अभ्यास

20.1 1 *F* HCl विलयन का पी-एच क्या होगा? 1 *F* NaOH विलयन का पी-एच क्या होगा? यदि दोनों विलयन के समान आयन मिला दिए जायँ तो प्राप्त विलयन का पी-एच क्या होगा?

20.2 पिछले प्रश्न में तीनों विलयनों की हाइड्रोजन आयन सान्द्रतायें क्या होंगी? और हाइड्रोक्साइड आयनों की सान्द्रतायें क्या होंगी?

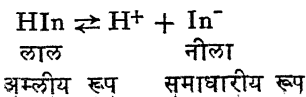
20.3 प्रयोग द्वारा ज्ञात हुआ कि रक्त के एक नमूने का पी-एच 6.7 है । इसका $[H^+]$ क्या होगा ? इसका $[OH^-]$ क्या होगा ? प्रत्येक मिली० में कितने हाइड्रोजन आयन और कितने हाइड्रोक्साइड आयन (मोल नहीं) होंगे ?

20–3 सूचक

अध्याय 6 में बताया जा चुका है कि लिटमस जैसे सूचकों का प्रयोग यह बताने के लिये होता है कि कोई विलयन अम्लीय है, उदासीन है अथवा समाधारीय। विलयन के पी–एच के परिवर्तित होने पर सूचकों के रंग में सुस्पष्ट (आकस्मिक) परिवर्तन नहीं होता किन्तु यह एक या दो पी–एच इकाइयों तक विस्तीर्ण होता है। ऐसा इसलिये होता है कि सूचक के दो भिन्न-भिन्न रूप से रंजित रूपों के मध्य रासायनिक साम्यावस्था पाई जाती है और इस साम्यावस्था में हाइड्रोजन आयन के भाग लेने के कारण हाइड्रोजन आयन सान्द्रता पर भी रंग की निर्भरता पाई जाती है।

इस प्रकार लिटमस की वियोजन अभिक्रिया से उत्पन्न लिटमस के लाल रूपों को हम HIn सूत्र द्वारा और नीले रूप को In^- द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं :

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

लाल — नीला

अम्लीय रूप — समाधारीय रूप

क्षारीय विलयन में $[H^+]$ अत्यन्त अल्प होने के कारण साम्यावस्था दाहिनी ओर विचलित हो जाती है और सूचक प्रायः पूर्णरूपेण समाधारीय रूप में (लिटमस नीला हो जाता है) परिवर्तित हो जाता है। अम्लीय विलयनों में $[H^+]$ अत्यधिक होने के कारण साम्यावस्था बाईं आर विचलित होती है और सूचक अम्लीय रूप धारण कर लेता है।

अब हम दोनों रूपों की आपेक्षिक मात्रा को $[H^+]$ के फलन के रूप में परिकलित करेंगे। ऊपरलिखित सूचक-अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था व्यंजक

$$\frac{[H^+]\ [In^-]}{[HIn]} = K_{In} \text{ होगा}$$

जिसमें K_{In}सूचक का साम्यावस्था स्थिरांक है। इसे पुनः लिखने पर

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{H^+}{K_{In}}$$

इस समीकरण से यह प्रदर्शित होता है कि सूचक के दोनों रूपों का अनुपात किस प्रकार से $[H^+]$ पर निर्भर करता है। जब ये दोनों रूप समान मात्राओं में विद्यमान रहते हैं तो अम्लीय रूप तथा समाधारीय रूप का अनुपात $[HIn] / [In^-] = 1$ होता है और तब $[H^+] = K_{In}$ । **अतः सूचक स्थिरांक, K_{In}, हाइड्रोजन आयन सान्द्रता का वह मान है जिस पर सूचक का रंग आधा विकसित हो।** संगत pH मान को सूचक का pK (पी-के) मान कहते हैं।

यदि पी-एच को एक इकाई कम कर दिया जाय तो $[H^+]$ का मान KIn से 10 गुना हो जायगा और $[HIn]/[In^-]$ अनुपात 10 के बराबर होगा। अतः सूचक के पी-के से 1 कम पी-एच मान पर (सूचक के मध्य विन्दु) सूचक का अम्लीय रूप समाधारीय रूप से 10:1 अनुपात में प्रभावशाली रहता है। इस विलयन में 91% सूचक अम्लीय रूप में एवं 9% समाधारीय रूप में होगा। तदनुसार 2 पी-एच इकाइयों की सीमा में (परास में) सूचक 91% अम्लीय रूप से 91% क्षारीय रूप में परिवर्तित हो जायगा। अधिकांश सूचकों में 1.2 से 1.8 इकाइयों के परास में आँख द्वारा रंग परिवर्तन का पता चल जाता है।

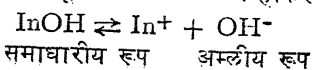
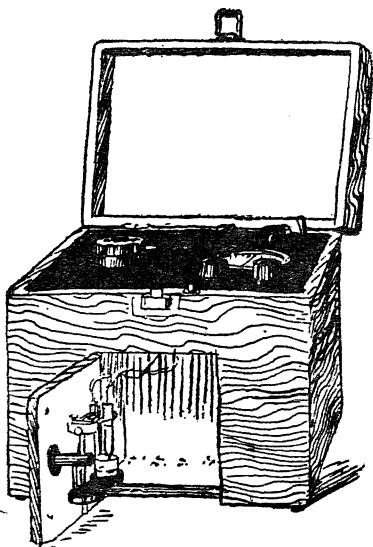
सूचकों के पी-के मानों में अन्तर होता है। विशुद्ध जल, जिसका पी-एच 7 है, लिटमस के प्रति उदासीन (लिटमस का पी–के मान 6.8 है), फेनाप्थैलीन के प्रति अम्लीय (पी– के 8.8) एवं मेथिल आरेंज के प्रति समाधारीय (पी-के 3.7) होता है।

चित्र 20.1 में अनेक सूचकों के रंग परिवर्तनों और प्रभावी पी-एच परासों को प्रदर्शित करने वाली तालिका दी गई है। परीक्षण द्वारा ऐसे सूचक की खोज करके, जो विलयन के साथ उदासीन अभिक्रिया प्रदर्शित करता हो, विलयन का सन्निकट पी-एच ज्ञात किया जा सकता है। अब कई सूचकों को मिश्रित करके कई रंग-परिवर्तन प्रदर्शित करने वाला परीक्षण-पत्र उपलब्ध है जिसकी सहायता से 1 से 13 पी-एच परास में 1 इकाई की शुद्धता तक किसी विलयन का पी-एच ज्ञात किया जा सकता है।

क्षीण अम्ल अथवा क्षीण समाधार के अनुमापन के लिये सूचक चुनते समय सावधानी बरतनी चाहिए। उपयुक्त सूचक के चुनाव की विधि अगले अनुभाग में दी गई है।

कोई सूचक क्षीण अम्ल न होकर क्षीण समाधार हो सकता है :

$$InOH \rightleftharpoons In^+ + OH^-$$

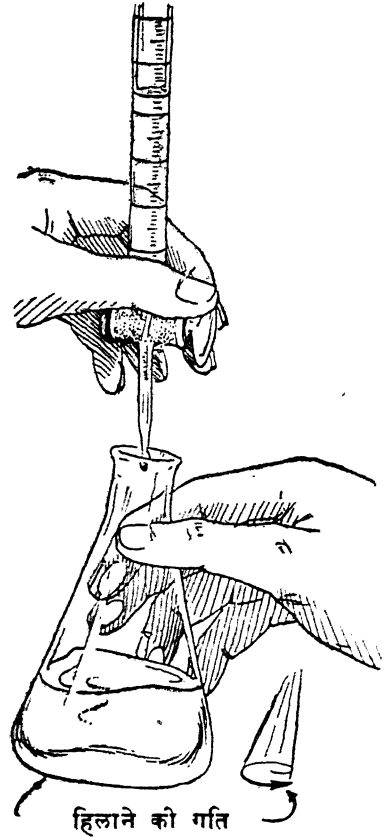
समाधारीय रूप   अम्लीय रूप

चित्र 20.2 आधुनिक पी-एच मापी।

इस समाधारीय वियोजन का साम्यावस्था व्यंजक तथा जल का वियोजन साम्यावस्था व्यंजक दोनों मिलकर ऊपर दिये हुए अम्लीय साम्यावस्था समीकरण के तुल्य होते हैं, जिन्हें समस्त सूचकों के लिए प्रयुक्त किया जा सकता है।

सूचक के रंग-आदर्शों का उपयोग करते हुए सूचक विधि से किसी विलयन का पी-एच 0.1 इकाई तक ठीक-ठीक निश्चित किया जा सकता है। विलयनों के पी-एच मापन की इससे भी अधिक सन्तोषप्रद विधि वह है जिसमें एक उपकरण के द्वारा हाइड्रोजन आयन सान्द्रता मापी जाती है। यह उपकरण उस सेल के विद्युत् विभव को मापता है जिसकी सेल-अभिक्रिया में हाइड्रोजन आयन भाग लेते हैं। आजकल आधुनिक काँच-इलेक्ट्रोड के पी-एच मापी उपलब्ध हैं जो 0 से 14 के पी-एच परास में 0.01 तक सही-सही मान सूचित करते हैं। इस प्रकार के एक उपकरण को चित्र 20.2 में प्रदर्शित किया जा रहा है।

20-4 अम्लों एवं समाधारों के समतुल्य भार

वह विलयन जिसमें प्रति लिटर में एक ग्राम-सूत्र भार हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, HCl, हो, वह हाइड्रोजन आयन के प्रति $1F$ है। इसी प्रकार जिस विलयन में प्रति लिटर में 0.5 ग्राम-सूत्र भार सल्फ्यूरिक अम्ल, H_2SO_4 हो वह प्रतिस्थाप्य हाइड्रोजन के प्रति $1F$ है। इनमें से प्रत्येक विलयन को समान आयतन के अन्य विलयन द्वारा जिसमें 1 ग्राम सूत्र भार सोडियम हाइड्रोक्साइड, NaOH, प्रति लिटर हो, उदासीन किया जा सकता है*। इस प्रकार से इन अम्लों का भार क्षार के एक ग्राम सूत्र भार के समतुल्य होगा।

*क्षीण अम्लों या समाधारों में "उदासीन करने" का अर्थ इसी अध्याय के बाद के एक अनुभाग में दिया गया है।

चित्र 20.3 अनुमापन प्रक्रम ।

किसी अम्ल के ग्राम सूत्र भार में विचाराधीन अभिक्रिया के हेतु प्रतिस्थाप्य हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या से भाग देने पर जो भजनफल प्राप्त होगा वही उस अम्ल का **समतुल्य भार** कहलाता है। इसी प्रकार समाधार के ग्राम सूत्र भार में विचाराधीन अभिक्रिया के हेतु प्रतिस्थाप्य हाइड्रोक्सिल समूहों की संख्या से भाग देने पर जो भजनफल प्राप्त होगा वही उस समाधार का **समतुल्य भार** होगा।

किसी अम्ल का एक समतुल्य भार समाधार के एक समतुल्य भार को उदासीन बनाता है। यह ध्यान देना आवश्यक है कि बहुप्रोटीय अम्ल का समतुल्य भार परिवर्तित होता रहता है—यह H_3PO_4 में ग्राम सूत्र भार के समान, इसके अर्द्धांश, या तृतीयांश के बराबर होगा। परन्तु यह इस बात पर निर्भर करेगा कि विचाराधीन अभिक्रिया में एक, दो या तीन हाइड्रोजन प्रभावी हैं।

किसी अम्ल या समाधार के विलयनों की **नार्मलता** एक लिटर अम्ल या समाधार में उनके समतुल्यों की संख्या है। $1N$ विलयन में एक लिटर में विलयन का 1 समतुल्य होगा। लिटमस जैसे सूचक की सहायता से समतुल्य अम्लीय तथा क्षारीय विलयनों के **सापेक्षिक**

आयतनों को ज्ञात करके किसी एक विलयन की नार्मलता दूसरे के ज्ञात मान से परिगणित की जा सकती है। विशिष्ट उपकरणों, जैसे कि ब्यूरेट तथा पिपेट, द्वारा अम्ल-समाधार अनुमापन (किसी अज्ञात विलयन का अनुमापनांक अथवा शक्ति का निश्चयन) का यह प्रक्रम आयतन-मितीय मात्रात्मक विश्लेषण की एक प्रमुख विधि है (चित्र 20.3)।

उदाहरण: 3 प्रयोग द्वारा यह ज्ञात हुआ कि 25 मिली० सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन 20 मिली० 0.100*N* अम्ल विलयन द्वारा उदासीन हो जाता है तो क्षारीय विलयन की नार्मलता क्या होगी और प्रति लिटर NaOH का भार क्या होगा ?

हल : माना कि क्षारीय विलयन की अज्ञात नार्मलता x है। दोनों विलयनों की समतुल्यता को व्यक्त करने वाले समीकरण को हल करने पर :—

$$25.0x = 20.0 \times 0.100$$

$$x = \frac{20.0 \times 0.100}{25.0}$$

$$= 0.080$$

प्रति लिटर NaOH का भार $= 0.080 \times$ समतुल्य भार

$= 0.080 \times 40.0$

$= 3.20$ ग्राम

यदि आप निम्न समीकरण को याद कर लें तो यह आपके लिए सहायक सिद्ध हो सकता है :

$$V_1N_1 = V_2N_2$$

जहाँ V_1 उस विलयन का आयतन है जिसकी नार्मलता N_1 है और V_2 उस विलयन का समतुल्य आयतन (जिसमें प्रतिस्थाप्य हाइड्रोजनों या हाइड्रोक्सिलों की संख्या समान हो) है। जिसकी नार्मलता N_2 है। इस प्रश्न को हल करते समय हमने इस समीकरण से प्रारम्भ किया : 25.0*x*, जो V_1N_1 है और 20.0×0.100 जो V_2N_2 के बराबर है।

अभ्यास

20.4 हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के 1.00*N* विलयन को जल द्वारा प्रारम्भिक आयतन से चार गुना तनूकृत कर दिया गया। इसकी नवीन नार्मलता क्या है ?

20.5 निम्न पदार्थों के 1 लिटर 0.100*N* विलयन तैयार करने में प्रत्येक के कितने ग्रामों की आवश्यकता होगी ?

अम्ल : HBr(81), HNO_3(63), H_2SO_4(98), H_3PO_4(98), $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (आक्सैलिक अम्ल डाइ हाइड्रेट, 126),
समाधार : NaOH(40), NH_3(17), $Ca(OH)_2$(74)।
कोष्ठकों में प्रत्येक सूत्र के सूत्रभार दिये हुये हैं।

20.6 विशुद्ध बेंजोइक अम्ल ($HC_7H_5O_2$, एक प्रतिस्थाप्य हाइड्रोजन) की ज्ञात मात्रा को विलयित करके फिर उसे एक निश्चित आयतन तक बना

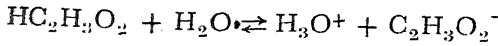
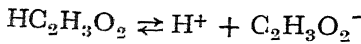
देने से अम्ल का मानक विलयन तैयार हो जाता है। यह बताइये कि 1000 मिली॰ 0.0100*N* विलयन तैयार करने के लिए कितने ग्राम बेंजोइक अम्ल की आवश्यकता होगी ?

20.7 यदि 50 मिली॰ सोडियम हाइड्रोक्साइड में लिटमस पत्र का उपयोग करते हुए 60 मिली॰ 0.100*N* बेंजोइक अम्ल मिलाने से उदासीन विलयन प्राप्त हो तो सोडियम हाइड्रोक्साइड की नार्मलता क्या होगी ?

20.8 0.120*N* सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन द्वारा सिरके (ऐसीटिक अम्ल, $HC_2H_3O_2$ का विलयन) के अनुमापन में 10 मिली॰ सिरके को उदासीन बनाने में 45.0 मिली॰ क्षारीय विलयन लगा। सिरके की सान्द्रता ग्राम ऐसीटिक अम्ल प्रति 100 मिली॰ सिरके में क्या होगी ?

20 5 क्षीण (तनु) अम्ल तथा समाधार

क्षीण (तनु) अम्ल का आयनन : हाइड्रोक्लोरिक अम्ल–जैसे किसी प्रबल (सान्द्र) अम्ल का 0.1*N* विलयन हाइड्रोजन आयन के प्रति 0.1*N* होता है क्योंकि अत्यन्त सान्द्र विलयनों को छोड़कर शेष में प्रायः पूर्णरूप से आयनों में वियोजित रहता है। किन्तु ऐसीटिक अम्ल के 0.1*N* विलयन में हाइड्रोजन आयन बहुत कम सान्द्रता में रहते हैं, जैसा कि सूचकों के द्वारा परीक्षण करके, धातुओं पर आक्रमण की गति का निरीक्षण करके अथवा केवल चख करके देखा जा सकता है। ऐसीटिक अम्ल एक क्षीण (तनु) अम्ल है। इसके अणु प्रोटानों को इतनी दृढ़ता से जकड़े रहते हैं कि उनमें से सभी अणु जल अणुओं में स्थानान्तरित होकर हाइड्रोनियम आयन नहीं बना पाते। उलटे एक साम्यावस्था अभिक्रिया घटित होने लगती है :

$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$$

अथवा प्रोटान के जलयोजन को उपेक्षित करने पर

$$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$$

इस अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था व्यंजक

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = K$$

सामान्यतः किसी अम्ल, HA, के लिए जो अपने आयनों, H^+ तथा A^- के साथ साम्यावस्था में हो, साम्यावस्था व्यंजक इस प्रकार होगा :

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = Ka$$

अम्ल का यह विशिष्ट स्थिरांक , *Ka*, **अम्ल स्थिरांक** अथवा **आयनन स्थिरांक** कहलाता है।

प्रयोगात्मक रूप में अम्ल के मान अम्लों के विलयनों के पी-एच माप कर ज्ञात किये जाते हैं। ऐसे मानों की एक सारणी इस अध्याय में आगे दी गई है।

उदाहरण 4 : प्रयोग द्वारा 0.100 *N* ऐसीटिक अम्ल का पी-एच 2.874 ज्ञात हुआ। इस अम्ल का अम्ल-स्थिरांक, K_a , क्या होगा ?

हल : अम्ल स्थिरांक को परिकलित करते समय हम यह देखते हैं कि यदि ऐसीटिक अम्ल को विशुद्ध जल में मिला दिया जाय तो हाइड्रोजन आयन तथा ऐसीटेट आयन बराबर बराबर मात्रा में उत्पन्न होते हैं। जल के वियोजन के परिणामस्वरूप हाइड्रोजन आयन की मात्रा सम्पूर्ण मात्रा की तुलना में नगण्य होगी अत:

$[H^+] = [C_2H_3O_2^-] =$ प्रतिलघु $(-2.874) = 1.34 \times 10^{-3}$

अत: $[HC_2H_3O_2]$ की सान्द्रता $= 0.100 - 0.001 = 0.099$

और अम्ल-स्थिरांक का मान, $K_a = (1.34 \times 10^{-3})^2/0.099 = \mathbf{1.80 \times 10^{-5}}$

तनु अम्ल की $1N$ सान्द्रता पर हाइड्रोजन आयन सान्द्रता (जिसमें कोई अन्य विद्युत् अपघट्य नहीं होता जो इसके साथ अथवा इसके आयनों के साथ अभिक्रिया कर सके) अम्ल स्थिरांक के वर्गमूल के बराबर होता है जैसा कि निम्न उदाहरण से स्पष्ट हो जायगा।

उदाहरण 5 : 1 N हाइड्रोसायनिक अम्ल, HCN, का $[H^+]$ क्या होगा, यदि इसका $K_a = 4 \times 10^{-10}$ हो?

हल : माना कि $x = [H^+]$। तब हम $[CN^-] = x$ (जल के आयनन से उत्पन्न हाइड्रोजन आयनों की उपेक्षा करने पर) लिख सकते हैं और $[HCN] = 1-x$ अब साम्यावस्था समीकरण

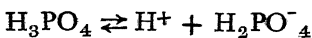
$$\frac{x^2}{1-x} = K_a = 4 \times 10^{-10}$$

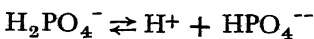
हम जानते हैं कि 1 की तुलना में x अत्यन्त छोटा होगा क्योंकि यह तनु अम्ल बहुत ही कम आयनित होता है। अत: $1-x$ के स्थान पर 1 (अनायनित हाइड्रोसायनिक अम्ल तथा पूर्ण सायनाइड सान्द्रता के अन्तर को छोटा मान कर उपेक्षित कर देने पर) लिखने से

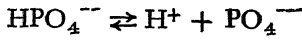
$$x^2 = 4 \times 10^{-10}$$

$$x = \mathbf{2 \times 10^{-5}}$$

जल के आयनन को उपेक्षित कर देना भी न्यायसंगत है क्योंकि इस अत्यन्त कम अम्लीय विलयन में $[H^+]$ का मान विशुद्ध जल के मान से केवल 200 गुना अधिक है।

बहु प्रोटीय अम्ल का उत्तरोत्तर आयनन : बहुप्रोटीय अम्ल के कई अम्ल स्थिरांक होते हैं जो उत्तरोत्तर हाइड्रोजन आयनों के वियोजन के संगत होते हैं। फास्फोरिक अम्ल, H_3PO_4, के तीन साम्यावस्था व्यंजक हैं :

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

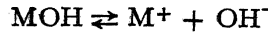
$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.5 \times 10^{-3} = K_{H_3PO_4}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{--}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.2 \times 10^{-8} = K_{H_2PO_4}$$

$$HPO_4^{--} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{---}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]} = 10^{-12} = K_{HPO_4^{--}}$$

इस बात को ध्यान में रखिए कि स्थिरांकों की विमितियाँ सान्द्रता की विमितियों के समान ही हैं।

किसी बहुसमाधारीय अम्ल में उत्तरोत्तर आयनन स्थिरांकों का अनुपात लगभग 10^{-5} होता है जैसा कि इस प्रसंग में देखा जाता है। हम यह देखते हैं कि अपने प्रथम हाइड्रोजन के अनुसार फास्फोरिक अम्ल एक साधारण प्रबल (सान्द्र) अम्ल है—ऐसीटिक अम्ल से काफी सान्द्र। द्वितीय हाइड्रोजन के अनुसार यह क्षीण (तनु) है और तृतीय हाइड्रोजन के अनुसार अत्यन्त तनु।

क्षीण (तनु) समाधार का आयनन : एक क्षीण समाक्षार आंशिक रूप में वियोजित होकर हाइड्रोक्साइड आयन उत्पन्न करता है :

$$MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^-$$

इसका संगत साम्यावस्था व्यंजक

$$\frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} = Kb \text{ है।}$$

स्थिरांक, Kb, समाधार का **समाधारीय स्थिरांक** कहलाता है।

ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड ही सामान्य तनु समाधार है। इसके समाधारीय स्थिरांक का मान 25° से० पर, 1.81×10^{-5} है। क्षारीय धातुओं एवं क्षारीय मृदा धातुओं के हाइड्रोक्साइड प्रबल (सान्द्र) समाधार हैं।

उदाहरण 6 : ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड के $0.1F$ विलयन का क्या पी–एच होगा ?

हल : यहाँ पर मूलभूत समीकरण निम्न प्रकार होगा :

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = Kb = 1.81 \times 10^{-5}$$

समाधार के विघटन से NH_4^+ तथा OH^- आयनों की समान मात्रायें उत्पन्न होंगी और जल के विघटन द्वारा प्राप्त OH^- की मात्रा उपेक्षणीय होगी, अतः

$$[NH_4^+] = [OH^-] = x$$

तदनुसार, NH_4OH की सान्द्रता $0.1-x$ होगी और हमें निम्न समीकरण प्राप्त होगा :

$$\frac{x^2}{1-x} = 1.81 \times 10^{-5}$$

(यहाँ पर हमने यह मानते हुये परिगणनायें की हैं कि समस्त अविघटित विलेय पदार्थ NH_4OH ही है। वास्तव में, कुछ विलयित NH_3 वर्तमान रहता है; फिर भी, $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$ साम्यावस्था इस प्रकार की है कि $[NH_4OH]/[NH_3]$ अनुपात स्थिर होता है जिससे हम समाधार के साम्यावस्था व्यंजक को उपर्युक्त प्रकार से लिखने के लिए स्वतन्त्र हैं और $[NH_4OH]$ संकेत द्वारा अविघटित विलेय की पूर्ण सान्द्रता जिसमें NH_3 तथा NH_4OH दोनों आणविक प्रजातियाँ सम्मिलित हैं, प्रदर्शित कर सकते हैं।)

इस समीकरण को हल करने पर हमें निम्न फल प्राप्त होगा :

$$x = [OH^-] = [NH_4^+] = 1.34 \times 10^{-3}$$

यह विलयन बहुत कम समाधारीय होगा—इसकी हाइड्रोक्साइड आयन सान्द्रता 0.00134 N सोडियम हाइड्राक्साइड विलयन के समतुल्य होगी ।

जल के साम्यावस्था समीकरण, $[H^+]\ [OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$ से परिकलन करने पर :

$[OH^-]$ का मान $[H^+]$ के मान के संगत होगा जो $= \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.34 \times 10^{-3}}$

$= 7.46 \times 10^{-12}$ होगा ।

इससे पी-एच का मान **11.13** प्राप्त होगा और यही इस प्रश्न का उत्तर है।

विलयन-रसायन के अनेक प्रश्न इन अम्ल तथा समाधार साम्यावस्था समीकरणों द्वारा हल किये जाते हैं। इन समीकरणों का उपयोग इस अध्याय के अगले अनुभागों में तनु अम्लों एवं समाधारों के अनुमापन, लवणों के जलअपघटन एवं उभय प्रतिरोधित विलयनों के गुणधर्मों में किया जावेगा।

विद्यार्थियों को चाहिये कि किसी प्रश्न को हल करते समय प्रचलित विधि से समीकरणों में केवल संख्यायें न भरकर ठीक से सोचें कि कौन सी रासायनिक अभिक्रियायें एवं साम्यावस्थायें भाग ले रही हैं और विभिन्न आणविक प्रजातियों की सान्द्रतायें क्या हैं। किये गये प्रत्येक प्रश्न से विलयन-रसायन ज्ञान में वृद्धि होनी चाहिए। इन सबका चरम लक्ष्य इस विषय का इस प्रकार ज्ञान प्राप्त करना है कि साम्यावस्था समीकरणों को हल किये बिना ही विलयन में आयनिक एवं आणविक प्रजातियों की सान्द्रताओं का सही-सही अनुमान हो सके।

अभ्यास

20.9 $1F\ H_3PO_4$ विलयन का सन्निकट पी–एच क्या होगा, यदि इसका प्रथम अम्ल स्थिरांक 0.75×10^{-2} हो? (इस प्रश्न को हल करते समय द्वितीय एवं तृतीय हाइड्रोजनों के आयनन की उपेक्षा की जा सकती है)।

20.10 $1F\ H_2SO_4$ विलयन में SO_4^{--} की क्या सान्द्रता होगी? यह ज्ञात है कि प्रथम आयनन पूर्ण होता है और द्वितीय आयनन के आयनन स्थिरांक का मान 1.2×10^{-2} है।

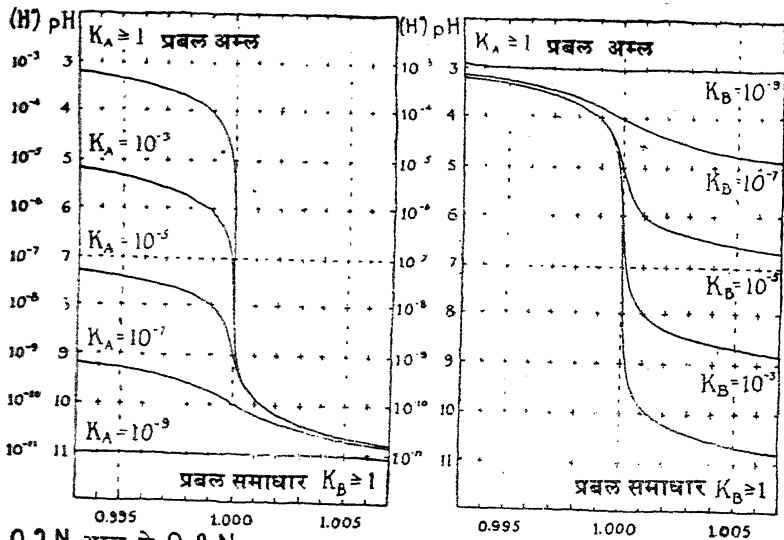
20.11 (क) $0.1N$ HCl विलयन दस गुना तनु बनाया गया। इससे अम्लता (हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता) कितनी गुनी परिवर्तित होगी?

(ख) $0.1N$ ऐसीटिक अम्ल विलयन ($Ka = 1.8 \times 10^{-5}$) को दस गुना तनु किया गया तो इससे अम्लता में कितने गुना परिवर्तन होगा?

2-. 6 क्षीण (तनु) अम्लों एवं समाधारों का अनुमापन। लवणों का जल अपघटन

वह विलयन जिसमें किसी सान्द्र अम्ल, जैसे कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का 0.2 मोल/लिटर हो, उसमें $[H^+] = 0.2$ तथा पी–एच $= 0.7$ होगा। यदि इसमें कोई सान्द्र समाधार मिलाया जाय, जैसे कि $0.2N$ NaOH, तो मिलाये गये हाइड्रोक्साइड आयन से उदासीन होने के कारण हाइड्रोजन आयन सान्द्रता घट जाती है। 990 मिली० सान्द्र समाधार मिलाने पर $0.2 \times 10/1000 = 0.002$ मोल अम्ल समाधार से अधिक होगा और पूरा

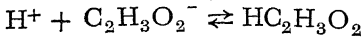
आयतन 2 लिटर के लगभग है इसलिये $[H^+]$ का मान 0.001 होगा और पी-एच 3 होगा। 999 मिली० समाधार मिला देने पर जब उदासीनीकरण अभिक्रिया पूर्णता प्राप्त करने में 0.1% शष रह जाती है, तो $[H^+]$ का मान 0.0001 तथा पी-एच 4.0 होगा। पी-एच =5 पर अभिक्रिया पूर्ण होने में 0.01% रह जाती है और पी-एच=6 पर 0.001% के अन्तर्गत। अंत में जब विद्यमान सान्द्र अम्ल की समतुल्य मात्रा में सान्द्र समाधार भी मिला दिया जाता है तो पी-एच 7, या उदासीन विन्दु प्राप्त हो जाता है। सान्द्र समाधार के अत्यल्प आधिक्य से पी-एच 7 से ऊपर हो जाता है।

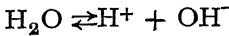
एक सान्द्र अम्ल तथा सान्द्र समाधार के अनुमापन द्वारा अत्यन्त शुद्ध परिणाम प्राप्त करने के लिए एसा सूचक चुनना चाहिए जिसका सूचक स्थिरांक 10^{-7} (पी-के =7) के निकट हो जैसे कि लिटमस या ब्रोमथाइमॉल ब्लू। फिर भी ऊपर परिकलित अनुमापन वक्र से, जो चित्र 20.4 में दिया गया है, यह प्रदर्शित होता है कि इस दशा में सूचक का चुनाव उतना महत्वपूर्ण नहीं है। कोई भी सूचक जिसका पी-के 4 (मेथिल आरेंज) तथा 10 (थाइमाप्थैलीन) के बीच हो, 0.2% से भी कम त्रुटि के साथ प्रयुक्त किया जा सकता है।

0,2 N अम्ल के 0,2 N समाधार द्वारा अनुमापन में समाधार और अम्ल के समतुल्यों में अनुपात। अम्ल या समाधार कोई भी प्रबल हो सकता है।

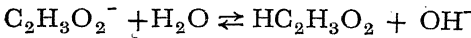
चित्र 20.4 **अम्ल-समाधार के अनुमापन वक्र।**

तनु अम्ल या तनु समाधार के अनुमापन करते समय सूचक के चुनाव करने में काफी सावधानी की आवश्यकता पड़ती है। माना कि हम एक साधारण तनु अम्ल, 0.2*N* ऐसीटिक अम्ल, जिसका $Ka = 1.80 \times 10^{-5}$ है, का अनुमापन 0.2*N* सोडियम हाइड्रोक्साइड द्वारा कर रहे हैं। अम्ल के समतुल्य क्षार की मात्रा डाल चुकने पर जो परिणामी विलयन प्राप्त होगा वह वैसा ही होगा जैसे कि 1 लिटर जल में 0.1 मोल $NaC_2H_3O_2$ लवण विलयित करने से प्राप्त विलयन। किन्तु इस लवण का विलयन उदासीन (पी-एच ७) न होकर क्षारीय होता है। अब हमें यह विचार करना है कि जब $NaC_2H_3O_2$ को जल

में विलयित करते हैं तो क्या होता है? अधिकांश लवणों की भाँति यह लवण Na^+ तथा $C_2H_3O_2^-$ आयनों में पूर्णतः वियोजित हो जाता है। ऐसीटेट आयन तथा हाइड्रोजन आयन अवियोजित ऐसीटिक अम्ल के साथ साम्यावस्था में रहते हैं :

$$H^+ + C_2H_3O_2^- \rightleftharpoons HC_2H_3O_2$$

और उपर्युक्त अभिक्रिया कुछ सीमा तक घटित होती है। इससे कुछ H^+ प्रयुक्त हो जाते हैं जिससे $[H^+]$ 10^{-7} से कम हो जाता है। जल की साम्यावस्था, $[H^+][OH^-]=10^{-14}$, को स्थिर रखने के लिये कुछ जल वियोजित होता है :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

इससे OH^- की सान्द्रता बढ़ जाती है और विलयन समाधारीय हो जाता है।

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$$

इस प्रभाव को उपर्युक्त अभिक्रिया के परिणामस्वरूप कहा जा सकता है, जो पहले दी गई दो अभिक्रियाओं का योग है।

जल के साथ तनु अम्ल के ऋणआयन की यह अभिक्रिया जिससे अवियोजित अम्ल एवं हाइड्रोक्साइड आयन बनें और सान्द्र समाधार एवं तनु अम्ल का लवण-विलयन समाधारीय प्रतीत हो, लवण का जलअपघटन कहलाती है।

सान्द्र अम्ल तथा तनु समाधार का वलण इसी प्रकार से जलअपघटित होकर अम्लीय विलयन प्रदान करता है।

ऐसीटिक अम्ल के लिये उपयुक्त सूचक का चुनाव जो हमारे समक्ष समस्या के रूप में है, $0.1N\, NaC_2H_3O_2$ विलयन के पी-एच के परिकलन द्वारा हल किया जा सकता है—तब तो उपयुक्त सूचक का पी-के इसी पी-एच मान के बराबर होगा।

इस परिकलन के लिये हम निम्न दो साम्यावस्था व्यंजकों को काम में लावेंगे :

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1.80 \times 10^{-5} = Ka$$

तथा $$[H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} = Kw$$

हमारे विलयन में Na^+, $C_2H_3O_2^-$, $HC_2H_3O_2$ तथा OH^- पर्याप्त सान्द्रता में विद्यमान हैं जब कि H^+ अत्यल्प सान्द्रता में (विलयन के समाधारीय होने के कारण 10^{-7} से भी कम)। हमें ज्ञात हैं कि $[Na^+]$ 0.1 है क्योंकि $NaC_2H_3O_2$ का 0.1 N विलयन है। साथ ही, विलयन की वैद्युत उदासीनता के लिए आवश्यक है कि $[C_2H_3O_2^-] + [OH^-] = 0.1$ ($[H^+]$ को उपेक्षित करने पर) और विलयन के संघटन के अनुसार आवश्यक है कि

$$[HC_2H_3O_2] + [C_2H_3O_2^-] = 0.1$$

इन अन्तिम दो समीकरणों से हमें

$[HC_2H_3O_2] = [OH^-]$ प्राप्त होगा।

अब $[HC_2H_3O_2] = [OH^-]$ को x के बराबर बना करके

$$[C_2H_3O_2^-] = 0.1 - [OH^-] = 0.1 - x$$

साम्यावस्था समीकरणों में से $[H^+]$ को निकाल देने के लिए एक को दूसरे से विभाजित करने पर हमें

$$\frac{[HC_2H_3O^-][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = \frac{Kw}{Ka} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.80 \times 10^{-5}}$$ प्राप्त होगा

अथवा

$$\frac{x^2}{0.1 - x} = 5.56 \times 10^{-10}$$

जिसे हल करने पर $x = 0.75 \times 10^{-5}$ प्राप्त होगा।

अतः $[OH^-] = 0.75 \times 10^{-5}$ तथा $[H^+]\ 1.34 \times 10^{-9}$

इस प्रकार सोडियम ऐसीटेट विलयन का पी–एच 8.87 होगा। चित्र 20.1 के अनुसार हम **फीनाफ्थैलीन को साधारण तनु अम्ल के अनुमापन के लिए, जैसे कि ऐसीटिक अम्ल के लिए, सर्वश्रेष्ठ सूचक के रूप में पाते हैं, क्योंकि इसका पी–के = 9 है।**

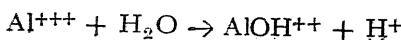
इसी विधि से सम्पूर्ण अनुमापन वक्र को परिकलित किया जा सकता है जिसमें विलयन के पी-एच को सान्द्र अम्ल की मिलाई गई मात्रा के फलन के रूप में प्रदर्शित किया जावेगा। इस वक्र का पथ चित्र 20.4 $(Ka = 10^{-5})$ में दिखाया गया है। हम देखते हैं कि जब 1% अधिक अम्ल रहता है तो विलयन का पी-एच 7 होता है अतः यदि लिटमस को सूचक रूप में प्रयुक्त किया जाय तो अनुमापन में 1% की त्रुटि हो जावेगी।

ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड के समाधारीय स्थिरांक का मान उतना ही है जितना कि ऐसीटिक अम्ल का अम्ल स्थिरांक। अतः किसी तनु समाधार को, जैसे कि ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड को सान्द्र अम्ल से अनुमापित करने के लिए मेथिल ऑरेंज (पी-के 3.3) को सूचक के रूप में प्रयुक्त किया जा सकता है।

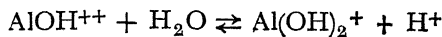
उपयुक्त सूचकों के चुनाव द्वारा सान्द्र अम्ल तथा तनु अम्ल अथवा सान्द्र समाधार एवं तनु समाधार के मिश्रण में से दोनों को पृथक् पृथक् अनुमापित किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, हम सोडियम हाइड्रोक्साइड तथा ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड के मिश्रण पर विचार कर सकते हैं। यदि सान्द्र अम्ल को तब तक मिलाया जाय जब तक कि पी-एच 11.1 न हो जाय, जो 0.1*N* ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड विलयन का पी-एच है, तब सान्द्र समाधार का उदासीनीकरण 1% के अन्तर्गत होगा (चित्र 20.4) अतः ऐलिज़ैरिन पीत (पी-के = 11) को सूचक के रूप में प्रयुक्त करके सान्द्र समाधार की सान्द्रता ज्ञात कर ली जाती है और इसके पश्चात् मेथिल ऑरेंज द्वारा अमोनियम हाइड्रोक्साइड की सान्द्रता।

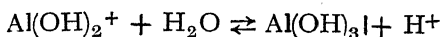
क्षारीय तथा क्षारीय मृदा धातुओं के अतिरिक्त अन्य धातुओं के लवणों का जल अपघटन

क्षारीय तथा क्षारीय मृदा धातुओं को छोड़कर धातुओं के हाइड्रोक्साइड तनु समाधार होते हैं। फलतः सान्द्र अम्लों के धातु लवण, यथा $FeCl_3, CuSO_4, KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (फिटकिरी) इत्यादि जल अपघटित होकर अम्लीय विलयन उत्पन्न करते हैं। इन लवणों का खट्टा स्वाद इनकी विशेषता है। यह रोचक बात है कि धातु लवणों के जल अपघटन के फलस्वरूप धातु हाइड्रोक्साइड का बनना आवश्यक नहीं होता बल्कि कोई विलेय संकर धनायन बन सकता है। इस प्रकार से फिटकिरी अथवा ऐल्यूमिनियम सल्फेट या नाइट्रेट का जल अपघटन प्रारम्भिक रूप में निम्न समीकरण के अनुसार हो सकता है :

$$Al^{+++} + H_2O \rightarrow AlOH^{++} + H^+$$

संकर धनायन, $AlOH^{++}$ केवल अंशतः वियोजित होता है, जिसके कारण साम्यावस्था पर विलयन में उन सभी आयनों की प्रचुर सान्द्रता विद्यमान रहती है जो इस अभिक्रिया में भाग लेते हैं अर्थात् Al^{+++}, $AlOH^{++}$ तथा H^+। इस प्रकार से उत्पन्न हाइड्रोजन की सान्द्रता इतनी होती है कि ऐल्यूमिनियम तथा किसी सान्द्र अम्ल का कोई भी लवण अम्लीय प्रतीत होता है।

द्वितीय जल अपघटन अभिक्रिया इस प्रकार होती है :

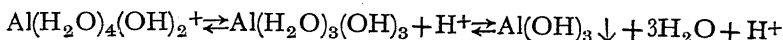
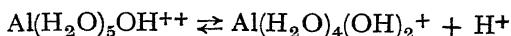
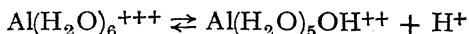
$$AlOH^{++} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + H^+$$

और तृतीय अभिक्रिया बहुत कम मात्रा में होती है :

$$Al(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 \downarrow + H^+$$

$AlOH^{++}$ तथा $Al(OH)_2^+$ ये संकर आयन विलयन में रहते हैं जब कि $Al(OH)_3$ अत्यल्प विलेय होने के कारण यदि थोड़ी मात्रा से भी अधिक हुआ तो अवक्षिप्त हो जाता है (इसकी विलेयता लगभग 10^{-8} मोल/मिली० है)। ऐल्यूमिनियम लवणों के जल अपघटन की अन्तिम अवस्था में तभी अवक्षेपण होता है जब विलयन की हाइड्रोजन आयन-सान्द्रता को समाधारीय पदार्थों के द्वारा कम कर दिया जाता है (लगभग 10^{-2} से कम)।

यदि हम अध्याय 17 में दी गई विवेचना को फिर से स्मरण करें तो यह पता चलेगा कि जलीय विलयन में ऐल्यूमिनियम आयन जलयोजित होता है, जिसका सूत्र $Al(H_2O)_6^{+++}$ है और ये छः जल अणु ऐल्यूमिनियम आयन के चारों ओर अष्टफलक में व्यवस्थित रहते हैं। ऐल्यूमिनियम लवणों के जल अपघटन को निम्न समीकरणों द्वारा ठीक-ठीक प्रदर्शित किया जा सकता है :—

$$Al(H_2O)_6^{+++} \rightleftharpoons Al(H_2O)_5OH^{++} + H^+$$

$$Al(H_2O)_5OH^{++} \rightleftharpoons Al(H_2O)_4(OH)_2^+ + H^+$$

$$Al(H_2O)_4(OH)_2^+ \rightleftharpoons Al(H_2O)_3(OH)_3 + H^+ \rightleftharpoons Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2O + H^+$$

जल अपघटन प्रक्रम में जलयोजित ऐल्यूमिनियम आयन प्रोटान खोकर क्रमागत हाइड्रोक्साइड संकर बनाते हैं और अन्तिम उदासीन संकर जल खो करके अविलेय ऐल्यूमिनियम हाइड्रोक्साइड $Al(OH)_3$ बनाता है।

फेरिक लवणों का जल अपघटन इतनी सामान्य क्रिया है कि फेरिक आयन $Fe(H_2O)_6^{+++}$ का रंग बहुधा हाइड्रोक्साइड संकरों के कारण छिप जाता है। फेरिक आयन प्रायः रंगविहीन होता है। फेरिक एलम, $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ तथा फेरिक नाइट्रेट $Fe(NO_3)_3O.9H_2O$ के क्रिस्टलों में तथा नाइट्रिक अम्ल अथवा परक्लोरिक अम्ल द्वारा खूब अम्लीकृत करने पर ही फेरिक आयन में पीत बैंगनी रंग देखा जाता है। सामान्यतः फेरिक लवणों में $Fe(H_2O)_5OH^{++}$ तथा $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$ हाइड्रोक्साइड संकरों का रंग विशिष्ट पीला से लेकर भूरा होता है अथवा जलयोजित फेरिक हाइड्रोक्साइड के कोलायडीय कणों के कारण लाल भूरा भी हो सकता है।

सामान्य जलअपघटन : जल अपघटन शब्द का प्रयोग न केवल उपर्युक्त प्रकार से होता है वरन् अधिक सामान्य रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए भी होता है जिनमें एक अणु अथवा आयन जल के साथ अभिक्रिया करके दो या अधिक अणुओं

या आयनों में परिवर्तित हो जाता है। ऊपर दिये गये उदाहरण **ऋणआयन जलअपघटन** तथा **धनायन जल अपघटन** से सम्बद्ध थे , जैसे कि

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O + OH^-$$

$$Al^{+++} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{++} + H^+$$

किन्तु इसके अतिरिक्त और भी अभिक्रियायें, यथा

$$PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

अथवा

$$\underset{\text{कैल्सियम कार्बाइड}}{CaC_2} + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + \underset{\text{ऐसीटिलीन}}{H_2C_2}$$

भी जल अपघटन अभिक्रिया के अन्तर्गत वर्गीकृत की जाती हैं। अम्लों तथा समाधारों के सम्बन्ध में अधिक सामान्य तथ्यों के ज्ञात हो जाने पर, जिनकी चर्चा बाद में की जावेगी, ऐसी अभिक्रियाओं और धनायन एवं ऋणआयन के जलअपघटन के मध्य एक प्रकार का सम्बन्ध देखा जा सकता है।

ऐसी सभी अभिक्रियायें जिनमें जल भाग लेता हो, जलअपघटनी अभिक्रियायें नहीं कही जा सकतीं अतः किसी अणु या आयन, यथा कैल्सियम आक्साइड के साथ जल की अभिक्रिया सामान्यतः **जलयोजन** कहलाती है :

$$CaO + H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2$$

20-7 उभय प्रतिरोधित विलयन अथवा बफर विलयन

अल्प अम्लीय से अल्प समाधारीय क्षेत्र में जल की हाइड्रोजन आयन सान्द्रता को परिवर्तित करने के लिए सान्द्र अम्ल या समाधार की अत्यल्प मात्रा की आवश्यकता पड़ेगी। एक लिटर जल में सान्द्रित अम्ल का एक बिन्दु डालने से उसकी हाइड्रोजन आयन सान्द्रता 5000 गुनी बढ़ जावेगी और अब यदि सान्द्र समाधार के दो बिन्दु डाल दिये जायँ तो वह समाधारीय हो जावेगी और हाइड्रोजन आयन सान्द्रता १० लाख गुना से भी कम हो जावेगी। फिर भी कुछ ऐसे विलयन हैं जिनमें प्रचुर मात्रा में सान्द्र अम्ल या समाधार मिलाने पर भी हाइड्रोजन आयन सान्द्रता में बहुत कम प्रभाव पड़ता है । ऐसे विलयन **उभय प्रतिरोधित विलयन या बफर विलयन** कहलाते हैं।

रक्त एवं अन्य शरीरक्रियात्मक विलयन उभय प्रतिरोधित हैं; अम्ल या समाधार के मिलाने पर रक्त का पी–एच सामान्य मान (लगभग 7.4) से धीरे-धीरे बदलता रहता है। रक्त में प्रतिरोधक पदार्थों में से सबसे महत्वपूर्ण सेरम प्रोटीन (अध्याय 31) हैं जिनमें समाधारीय तथा अम्लीय दोनों समूह वर्तमान रहते हैं जो मिलाये गये अम्ल या समाधार से संयोग करते हैं।

एक बिन्दु सान्द्र अम्ल जो एक लिटर विशुद्ध जल में मिलाये जाने पर $[H^+]$ को 5000 गुना (10^{-7} से 5×10^{-4}) बढ़ा देता है, वही एक लिटर उभय प्रतिरोधित विलयन में मिलाये जाने पर $[H^+]$ में 1% से भी कम की वृद्धि करता है (1.00×10^{-7} से 1.01×10^{-7})। इसका उदाहरण फास्फेट उभय प्रतिरोधी विलयन है जो 0.2 ग्राम सूत्र भार फास्फोरिक अम्ल को 1 लिटर जल में विलयित करके फिर 0.3 ग्राम सूत्र भार सोडियम हाइड्रोक्साइड मिला कर तैयार किया जाता है।

चित्र 20.5 फास्फोरिक अम्ल तथा किसी प्रबल समाधार के लिये अनुमापन वक्र।

यह फास्फोरिक अम्ल का अर्द्ध उदासीनीकृत विलयन है। इसके प्रमुख अवयव एवं उनकी सान्द्रतायें इस प्रकार हैं :—

Na^+, $0.3M$; HPO_4^{--}, $0.1M$; $H_2PO_4^-$, $0.1M$; H^+ लगभग $10^{-7}M$। चित्र 20.5 में दिये गये अनुमापन वक्र से यह देखा जाता है कि यह एक अच्छा उभय प्रतिरोधित विलयन है। इसके पी-एच को 7 से 6.5 करने के लिये (हाइड्रोजन आयन या हाइड्रोक्साइड आयन की सान्द्रता को तीन गुना करके) प्रति लिटर पर सान्द्र अम्ल या समाधार के लगभग $\frac{1}{20}$ समतुल्य की आवश्यकता होगी जबकि अम्ल या समाधार की यही मात्रा जल के पी-एच में 5.7 इकाई का परिवर्तन ला देगी ($[H^+]$ में 500,000 गुनी वृद्धि या कमी)। इस प्रकार का विलयन जो KH_2PO_4 तथा $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ जैसे दो सुक्रिस्टलित लवणों को जल में विलयित करके तैयार किया जाता है, उदासीन क्षेत्र (पी-एच 5.3 से 8.0 तक)* में उभय प्रतिरोधित विलयन के लिए बहुतायत से प्रयुक्त होता है। अन्य उपयोगी उभय प्रतिरोधित विलेयन हैं:—सोडियम साइट्रेट—हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (पी-एच 1-3.5), ऐसीटिक अम्ल-सोडियम ऐसीटेट (पी-एच 3.6-5.6), बोरिक अम्ल-सोडियम हाइड्रोक्साइड (पी-एच 7.8-10.0) तथा ग्लाइसीन—सोडियम हाइड्रोक्साइड (पी-एच 8.5-13)।

*एक ऐसा सान्द्र उदासीन उभय प्रतिरोधित विलयन जिसके प्रत्येक लिटर में अर्ध ग्राम सूत्र भार वर्तमान हो, प्रयोगशाला में रखना चाहिए जो शरीर पर अम्ल या समाधार के गिर जाने पर उसे उदासीन करने के काम आ सकता है।

उभय प्रतिरोधित विलयन के आचरण को अम्ल विघटन के साम्यावस्था-समीकरण से जाना जा सकता है। यहाँ पर हम ऐसीटिक अम्ल-सोडियम एसीटेट का उदाहरण ले सकते हैं। इस विलयन में $HC_2H_3O_2$ तथा $C_2H_3O_2^-$ की समान अथवा तुलनीय सान्द्रतायें होती हैं। साम्यावस्था समीकरण

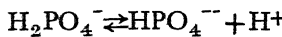
$$\frac{[H^+]\ [C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=Ka$$

को निम्न रूप में लिखा जा सकता है :

$$[H^+]=\frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}\,Ka$$

इससे यह पता चलता है कि जब $[C_2H_3O_2^-]$ तथा $[HC_2H_3O_2]$ समान होंगे, जैसा कि $HC_2H_3O_2$ तथा $NaC_2H_3O_2$ के मिश्रित सम–ग्रामाणव–विलयन में सम्भव है, तो $[H^+]$ का मान Ka, अर्थात् 1.80×10^{-5} के बराबर होगा और पी-एच 4.7 होगा। $HC_2H_3O_2$ तथा $NaC_2H_3O_2$ के 1:5 मिश्रण में $[H^+]=\frac{1}{5}Ka$ और पी-एच 5.4 होगा। और 5:1 मिश्रण में $[H^+]=5K_a$ और पी-एच 4.0 होगा । $HC_2H_3O_2$ तथा $NaC_2H_3O_2$ के उपयुक्त अनुपात का चुनाव करके इसके आसपास का कोई भी पी-एच प्राप्त किया जा सकता है।

साम्यावस्था व्यंजकों से यह भी देखा जा सकता है कि **किसी उभय प्रतिरोधित विलयन की प्रभावोत्पादकता (क्षमता) उभय प्रतिरोधित पदार्थों की सान्द्रताओं पर निर्भर करता है।** फलतः उभय प्रतिरोधित विलयन को 10 गुना तनु करने पर पी-एच को किसी वांच्छित मान से अधिक न होने देने के लिये अब अम्ल या समाधार की मात्रा की 1/10 मात्रा की ही आवश्यकता होगी।

पी–एच 7 के आसपास फास्फेट उभय प्रतिरोधी विलयन (बफर) में यदि किसी साम्यावस्था स्थिरांक की उपयोगिता है तो वह निम्न अभिक्रिया का है :

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{--}+H^+$$

$K_{H_2PO_4^-}$ का मान 6.2×10^{-8} है फलतः यही $[H^+]$ का भी मान होगा जिसकी आशा $[H_2PO_4^-]=[HPO_4^{--}]$ विलयन से की जाती है।

यदि उभय प्रतिरोधित विलयन (बफर) तनु हुआ तो यही इसकी हाइड्रोजन आयन सान्द्रता होगी। आयनों की सक्रियतायें अन्य आयनों द्वारा प्रभावित होती हैं, फिर भी, 0.1M सान्द्रता तब के लवण-विलयनों के परिकलित मानों से इनमें काफी विचलन देखा जाता है। यही कारण है कि साम्यावस्था स्थिरांकों से परिकलित और बफर सारणियों में दिये गये पी–एच मानों में थोड़ा अन्तर परिलक्षित होता है।

20–8 आक्सिजन अम्लों की सान्द्रतायें

वे आक्सिजन अम्ल, जिनमें आक्सिजन परमाणु, O, तथा हाइड्रोक्साइड समूह, OH, केन्द्रीय परमाणु ($HClO_4=ClO_3(OH)$, $H_2SO_4=SO_2(OH)_2$ इत्यादि) से बँधे होते हैं सान्द्रता में काफी भिन्न होते हैं जैसे कि परक्लोरिक अम्ल, $HClO_4$ अत्यन्त सान्द्र अम्ल है जब कि बोरिक अम्ल H_3BO_3 अत्यन्त क्षीण अम्ल है। कभी-कभी इन अम्लों

की सन्निकट सान्द्रताओं को जानना उपयोगी होता है। सौभाग्यवश ऐसी अम्ल सान्द्रताओं के सम्बन्ध में कुछ सरल एवं सरलतापूर्वक स्मरण करने योग्य नियम बना दिये गये हैं।

आक्सिजन अम्लों की सान्द्रताओं को व्यक्त करने वाले नियम

इन आक्सिजन अम्लों की सान्द्रताओं को निम्न दो नियमों द्वारा व्यक्त किया जाता है :

नियम 1 : उत्तरोत्तर अम्ल स्थिरांक $K_1, K_2, K_3 ... 1:10^{-5}$ के अनुपात में होते हैं। हम पहले ही फास्फोरिक अम्ल के उदाहरण में देख चुके हैं कि

$$K_{H_3PO_4} = 7.5 \times 10^{-3}, \quad K_{H_2PO_4^-} = 6.2 \times 10^{-8}, \quad K_{HPO_4^{--}} = 10^{-12}$$

तथा सल्फ्यूरस अम्ल में

$$K_{H_2SO_3} = 1.2 \times 10^{-2}, \quad K_{HSO_3^-} = 1 \times 10^{-7}$$

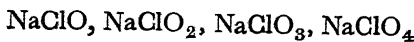
यह नियम विचाराधीन श्रेणी के समस्त अम्लों पर समान रूप से लागू होता है।

नियम 2 : प्रथम आयनन स्थिरांक का मान XOm(OH)n सूत्र में m के मान से ज्ञात किया जाता है। यदि m शून्य के बराबर हुआ (यदि हाइड्रोजन परमाणुओं से आक्सिजन परमाणुओं की संख्या अधिक न हुई, जैसा कि $B(OH)_3$ में) तो अम्ल अत्यन्त क्षीण (तनु) होगा, जिसका $K_1 \leqq 10^{-7}$। यदि m=1, तो अम्ल क्षीण होगा और उसका $K_1 \cong 10^{-2}$ और यदि m=2 ($K_1 \cong 10^{-3}$) अथवा m=3 ($K_1 \cong 10^8$) हुआ तो अम्ल अत्यन्त प्रबल (सान्द्र) होगा। यहाँ पर गुणनखंड 10^{-5} की उत्पत्ति ध्यान देने योग्य है। इस नियम की प्रयोज्यता को इस अनुभाग के अन्त में दी गई सारणियों में देखा जा सकता है।

द्वितीय नियम को इस प्रकार से समझा जा सकता है। H^+ को ClO^- की ओर आकर्षित करके ClOH (हाइपोक्लोरस अम्ल) बनाने वाला बल O–H संयोजकता-बन्ध ही है। किन्तु H^+ तथा ClO_2^- आयन के दो आक्सिजन परमाणुओं में से किसी भी एक के मध्य का बल ClOOH (क्लोरस अम्ल) बनाने में O–H संयोजकता-बन्ध के बल से कम हो सकता है क्योंकि प्रोटान के प्रति पूर्ण आकर्षण दो आक्सिजन परमाणुओं के बीच विभाजित रहता है जिससे कि इस अम्ल (द्वितीय श्रेणी का) को हाइपोक्लोरस अम्ल की अपेक्षा अत्यधिक वियोजित होना चाहिए। तृतीय श्रेणी के अम्ल को और भी अधिक वियोजित होना चाहिए क्योंकि तब प्रोटान के प्रति समस्त आकर्षण तीन आक्सिजन परमाणुओं के मध्य बँट जायगा।

इन नियमों की सहायता से हम अम्ल स्थिरांकों की सारणी की सहायता लिये बिना लवणों के जल अपघटन अथवा अनुमापन में सूचकों के चुनाव सम्बन्धी प्रश्नों का उत्तर दे सकते हैं।

उदाहरण 7 : लिटमस के प्रति निम्न लवणों के विलयनों की अभिक्रिया क्या होगी?

$NaClO, NaClO_2, NaClO_3, NaClO_4$

हल : नियम के अनुसार इन लवणों के संगत अम्ल क्रमशः अत्यन्त तनु, तनु, सान्द्र, तथा अधिक सान्द्र होंगे। अतः NaClO तथा $NaClO_2$ जल अपघटन के द्वारा समाधारीय विलयन प्रदान करेंगे जबकि अन्य दो लवण उदासीन विलयन प्रदान करेंगे।

उदाहरण 8 : परआयोडिक अम्ल, H_5IO_6 के अनुमापन में कौन सा सूचक प्रयुक्त होगा?

हल : इस अम्ल में एक अधिक आक्सिजन परमाणु है अतः यह उसी तरह द्वितीय श्रेणी का हुआ, जैसे कि फास्फोरिक अम्ल है। फलतः चित्र 20.5 तथा 20.1 के सन्दर्भ में हम देखते हैं कि प्रथम हाइड्रोजन आयन को अनुमानित करने के लिए मेथिल आरेंज सन्तोषजनक सूचक होगा और प्रथम दो हाइड्रोजनों के लिए फीनाप्थैलीन।

प्रथम श्रेणी : अत्यन्त तनु अम्ल $\mathbf{X(OH)}n$ या $\mathbf{H}n\mathbf{XO}n$

प्रथम अम्ल-स्थिरांक लगभग 10^{-7} या कम

	k_1
हाइपोक्लोरस अम्ल $HClO$	3.2×10^{-8}
हाइपोब्रोमस अम्ल $HBrO$	2×10^{-9}
हाइपोआयोडस अम्ल HIO	1×10^{-11}
सिलिसिक अम्ल H_4SiO_4	1×10^{-10}
जर्मेनिक अम्ल H_4GeO_4	3×10^{-9}
बोरिक अम्ल H_3BO_3	5.8×10^{-10}
आर्सीनियस अम्ल H_3AsO_3	6×10^{-10}
ऐंटीमनस अम्ल H_3SbO_3	10^{-11}

द्वितीय श्रेणी : क्षीण (तनु) अम्ल $\mathbf{XO(OH)}n$ या $\mathbf{H}n\mathbf{XO}n+1$

प्रथम अम्ल स्थिरांक लगभग 10^{-2}

		k_1
क्लोरस अम्ल	$HClO_2$	1.1×10^{-2}
सल्फ्यूरस अम्ल	H_2SO_3	1.2×10^{-2}
सेलीनियस अम्ल	H_2SeO_3	0.3×10^{-2}
फास्फोरिक अम्ल	H_3PO_4	0.75×10^{-2}
फास्फोरस अम्ल*	H_2HPO_3	1.6×10^{-2}
हाइपोफास्फोरस अम्ल*	HH_2PO_3	1×10^{-2}
आर्सेनिक अम्ल	H_3AsO_4	0.5×10^{-2}
परआयोडिक अम्ल	H_5IO_6	1×10^{-3}
नाइट्रस अम्ल	HNO_2	0.45×10^{-3}
ऐसीटिक अम्ल	$HC_2H_3O_2$	1.80×10^{-5}
कार्बोनिक अम्ल†	H_2CO_3	0.45×10^{-6}

*यह ज्ञात है कि फास्फोरस अम्ल की संरचना

```
     OH
     |
H—P—OH
     |
     OH
```

है और हाइपोफास्फोरस अम्ल की

```
   O
   |
H—P—OH
   |
   H
```

; वे हाइड्रोजन परमाणु जो फास्फोरस परमाणु से बंधे हुये हैं वे इस नियम को व्यवहृत करते समय नहीं गिने जाते।

*कार्बोनिक अम्ल के k_1 का निम्न मान होने का कारण यह है कि कुछ अनायनित अम्ल H_2CO_3 के रूप में न होकर विलयित CO_2 के रूप में होता है। H_2CO_3, इस आणविक प्रजाति का प्रोटान वियोजन स्थिरांक लगभग 2×10^{-4} है।

तृतीय श्रेणी : सान्द्र अम्ल $XO_2(OH)n$ या $HnXOn+2$

प्रथम अम्ल स्थिरांक लगभग 10^{-3}

द्वितीय अम्ल स्थिरांक लगभग 10^{-2}

		k_1	k_2
क्लोरिक अम्ल	$HClO_3$	बड़ा	—
सल्फ्यूरिक अम्ल	H_2SO_4	बड़ा	1.2×10^{-2}
सेलीनिक अम्ल	H_2SeO_4	बड़ा	1×10^{-2}

चतुर्थ श्रेणी : अत्यन्त सान्द्र अम्ल $XO_3(OH)n$ या $HnXOn+3$

प्रथम अम्ल स्थिरांक लगभग 10^8

परक्लोरिक अम्ल	$HClO_4$	अत्यन्द्र सान्द्र
परमैंगनिक अम्ल	$HMnO_4$	अत्यन्त सान्द्र

अन्य अम्ल : उपर्युक्त अम्लों के अतिरिक्त अन्य अम्लों की सान्द्रताओं को स्मरण रखने का कोई सरल नियम नहीं हैं । HCl, HBr तथा HI सान्द्र अम्ल हैं किन्तु HF तनु है। इसका $Ka=7.2\times10^{-4}$। जल के सभी सजाती तनु अम्ल के रूप में होते हैं जिनके सूचित अम्ल स्थिरांक निम्न प्रकार हैं :

		k_1	k_2
हाइड्रोसल्फ्यूरिक अम्ल	H_2S	1.1×10^{-7}	1.0×10^{-14}
हाइड्रोसेलीनिक अम्ल	H_2Se	1.7×10^{-4}	1×10^{-12}
हाइड्रोटेल्यूरिक अम्ल	H_2Te	2.3×10^{-3}	1×10^{-11}

NH_3, PH_3, इत्यादि हाइड्राइड प्रोटान संयोजित करने के कारण अम्लों की भाँति आचरण न करके समाधारों की भाँति आचरण करते हैं।

जिन आक्सिजन-अम्लों में एक भी केन्द्रीय परमाणु नहीं होता उनकी सान्द्रताय उपर्युक्त नियमों के तर्कसम्मत विस्तारणों के अनुकूल होती हैं, जैसा कि नीचे दिये गये उदाहरणों से स्पष्ट है :

अत्यन्त तनु अम्ल $k_1=10^{-7}$ या कम

		k_1	k_2
हाइड्रोजन परऑक्साइड	HO—OH	2.4×10^{-12}	-
हाइपोनाइट्रस अम्ल	HON—NOH	9×10^{-8}	1×10^{-11}

तनु अम्ल $k_1=10^{-2}$

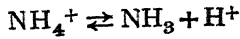
	k_1	k_2
आक्सैलिक अम्ल, HOOC-COOH	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}

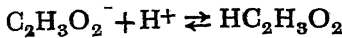
निम्न अम्ल सरलतापूर्वक वर्गीकृत नहीं हो पाते :

		k_1
हाइड्रोसायनिक अम्ल	HCN	4×10^{-10}
सायनिक अम्ल	HOCN	सान्द्र
थायोसायनिक अम्ल	HSCN	सान्द्र
हाइड्रैज़ोइक अम्ल	HN_3	1.8×10^{-5}

20-9 अम्ल तथा समाधार सम्बन्धी सामान्यतर धारणायें

पिछले कुछ वर्षों में अम्ल तथा सामाधार सम्बन्धी कई सामान्यतर धारणायें प्रचलित हुई हैं। वे कुछ कार्यों के लिये जैसे कि अ-जलीय विलयनों की विवेचना में उपयोगी हैं। इन धारणाओं में से एक डेनमार्क के रसायनज्ञ जे० एन० ब्रान्स्टेड के द्वारा प्रचलित की गई जिसके अनुसार कोई अम्ल वह आणविक या आयनिक प्रजाति होती है जो एक प्रोटान विलग कर सके (जो **प्रोटान दाता** हो) और समाधार वह है जो एक प्रोटान ग्रहण कर सके (जो **प्रोटान स्वीकारी** हो) अतः हम NH_4^+ को अम्ल कहेंगे क्योंकि यह एक प्रोटान विलग कर सकता है :

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

और NH_3 को समाधार कहेंगे क्योंकि उपर्युक्त अभिक्रिया पलट सकती है। इस दृष्टिकोण से कोई भी अम्ल-ऋणआयन, जैसे कि एसीटेट आयन, समाधार कहलावेगा।

ब्रान्स्टेड की विचारधारा द्वारा जल अपघटन की विवेचना सरल ढंग से की जा सकती है, जैसा कि निम्न उदाहरणों से स्पष्ट हो जावेगा। ऐसीटेट आयन काफी सान्द्रता वाला समाधार है क्योंकि साम्यवस्था :

$$C_2H_3O_2^- + H^+ \rightleftharpoons HC_2H_3O_2$$

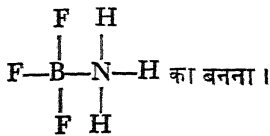
द्वारा $HC_2H_3O_2$ अभिक्रियाफल को प्रोत्साहन मिलता है। यही कारण है कि सोडियम ऐसीटेट विलयन की अभिक्रिया के समाधारीय होने की आशा की जाती हैं। जल अपघटन सम्बन्धी यह व्याख्या इस अध्याय में दी गई पूर्व व्याख्या के एक रोचक विकल्प के रूप में है।

जी० एन० लेविस द्वारा इससे भी सामान्यतर विचारधारा प्रस्तुत की गई। उसके अनुसार, कोई भी वस्तु जिसमें एक असहचरित इलेक्ट्रान युग्म पाया जाय (जैसे कि NH_3,

```
   /H
:N—H
   \H
```

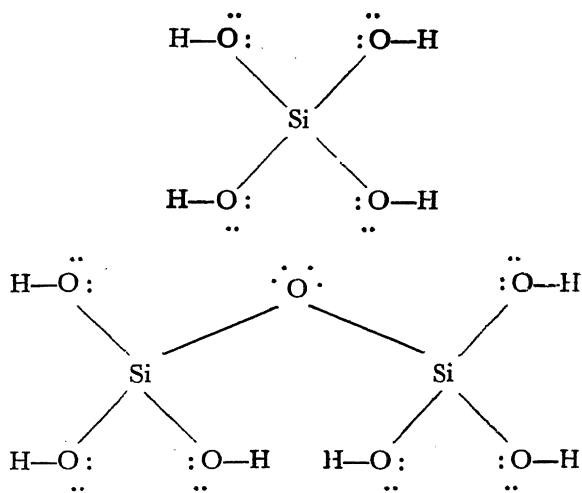
) समाधार कहलायेगी और कोई भी वस्तु जो इस प्रकार के इलेक्ट्रान-युग्म के साथ सलग्न हो जाय अम्ल कहलायेगी (जैसे कि H^+ से NH_4^+ का बनना अथवा BF_3 द्वारा

```
   F  H
   |  |
F—B—N—H
   |  |
   F  H
```

का बनना।

इस विचारधारा द्वारा अनेक घटनाओं (क्रियाओं) की व्याख्या हो जाती है, जैसे कि सूचकों के रंग परिवर्तन में हाइड्रोजन आयन को छोड़कर अन्य पदार्थों का प्रभाव। इसका दूसरा रोचक उपयोग है अम्लीय आक्साइडों एवं समाधारीय आक्साइडों की अभिक्रिया द्वारा लवण-निर्माण की व्याख्या।

अम्ल सान्द्रता एवं संघनन

यह प्रेक्षित किया गया है कि आक्सिजन अम्लों की वृहत्तर अणुओं में संघनित होने की प्रवृति उनकी अम्ल-सान्द्रताओं से सम्बद्ध है। $HClO_4$ तथा $HMnO_4$ जैसे अत्यन्त सान्द्र अम्ल कठिनाई से ही संघनित होते हैं और इनसे निर्मित पदार्थ, Cl_2O_7 तथा Mn_2O_7 अत्यन्त अस्थायी होते हैं। इनसे कम सान्द्र अम्ल खूब गरम करने पर ही

संघनन–अभिक्रियाफल बनाते हैं जैसे कि H_2SO_4 से पाइरोसल्फ्यूरिक अम्ल, $H_2S_2O_7$ का निर्माण, किन्तु ये अभिक्रियाफल जलीय विलयन में स्थायी नहीं होते। जलीय विलयन में फास्फोरिक अम्ल के पाइरोफास्फेट आयन तथा अन्य संघनित आयन बनते हैं किन्तु ये सरलता से आर्थोफास्फेट आयन में जल अपघटित हो जाते हैं। अन्य तनु अम्ल भी इसी प्रकार आचरण करते हैं। अत्यन्त तनु आक्सिजन अम्ल, जिनमें सिलिसिक अम्ल (अध्याय 24) तथा बोरिक अम्ल भी सम्मिलित हैं, अत्यन्त शीघ्रता से संघनित हो जाते हैं और प्राप्त संघनित पदार्थ अत्यन्त स्थायी होते हैं। ऐसा सहसम्बन्ध तर्कसंगत है। अनायनित अम्लों के आक्सिजन परमाणु हाइड्रोजन परमाणुओं से बँधे होते हैं और संघनित अम्लों के आक्सिजन परमाणु दो केन्द्रीय परमाणुओं से बँधे होते हैं :

अतः इसमें कोई आश्चर्य की बात नहीं कि हम अनायनित अम्ल (निम्न अम्ल सान्द्रता) के स्थायित्व को संघनित अणुओं के स्थायित्व से सम्बद्ध पावें।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार एवं शब्द

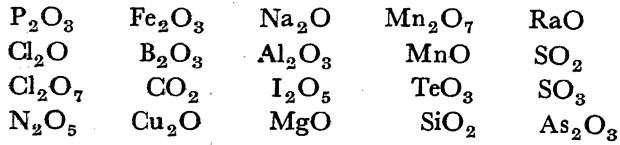
हाइड्रोजन आयन सान्द्रता। पी-एच। H^+ तथा OH^- के मध्य साम्यावस्था। सूचक। अम्लों एवं समाधारों के समतुल्य भार। नार्मलता। तनु अम्लों एवं समाधारों की आयनन साम्यावस्थायें। अम्ल स्थिरांक; समाधारीय स्थिरांक। तनु अम्लों एवं समाधारों का अनुमापन। उपयुक्त सूचक का चुनाव।

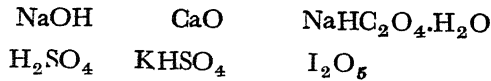
लवणों का जल अपघटन। ऋणआयन जल अपघटन धनायन जल अपघटन, सामान्य जल अपघटन। उभय प्रतिरोधित विलयन। आक्सिजन अम्लों की सान्द्रतायें, उनके सामान्य नियम। अम्लों एवं समाधारों की सामान्य धारणायें। प्रोटान दाता एवं स्वीकारी। अम्ल सान्द्रता एवं संघनन की प्रवृत्ति।

अभ्यास

20.12 सूचक की परिभाषा बताइये और इसका कारण बताइए कि अधिकांश सूचक लगभग 2 पी–एच इकाइयों के परास में ही क्यों रंग बदलते हैं ?

20.13 निम्नांकित आक्साइडों में से कौन-कौन अम्ल ऐनहाइड्राइड हैं और कौन-कौन क्षारीय ऐनहाइड्राइड हैं? जल के साथ प्रत्येक की अभिक्रिया प्रदर्शित करने वाले समीकरण लिखिये :

P_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	Mn_2O_7	RaO
Cl_2O	B_2O_3	Al_2O_3	MnO	SO_2
Cl_2O_7	CO_2	I_2O_5	TeO_3	SO_3
N_2O_5	Cu_2O	MgO	SiO_2	As_2O_3

20.14 निम्नलिखित पदार्थों के 1 लिटर 0.1N अम्ल या समाधार विलयन तैयार करने के लिये कितने ग्राम की आवश्यकता होगी ?

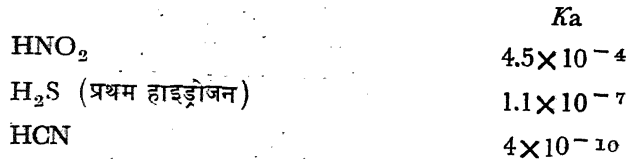
$NaOH$	CaO	$NaHC_2O_4.H_2O$
H_2SO_4	$KHSO_4$	I_2O_5

20.15 1 N HCl का पी–एच, 1 पी–एच इकाई के अन्तर्गत क्या होगा ? 10 N HCl का पी-एच क्या होगा ? और 0.1 N NaOH का ? और 10 N NaOH का ?

20.16 एक सान्द्र अम्ल का 25 मिली॰ विलयन, 33.35 मिली॰ 0.1122 N NaOH विलयन के द्वारा उदासीन हो जाता है तो उस अम्ल की नार्मलता क्या है ?

20.17 पेट के फोडे की एक पेटेंट (रामबाण) दवा के 100 मिली॰ में 2.1 ग्रा॰ $Al(OH)_3$ वर्तमान है। बताइये कि लेबिल पर लिखा हुआ यह कथन कितना भ्रामक है कि यह अपने आयतन से $N/10$ HCl के 16 गुना आयतन से संयोग करने की क्षमता रखता है ?

20.18 बोरिक अम्ल केवल एक हाइड्रोजन आयन प्रदान कर सकता है। 0.1 M H_3BO_3 में $[H^+] = 1.05 \times 10^{-5}$ हो तो बोरिक अम्ल का आयनन स्थिरांक परिगणित कीजिए।

20.19 निम्न अम्लों के अनुमापन में किन सूचकों का प्रयोग करना चाहिए ?

	Ka
HNO_2	4.5×10^{-4}
H_2S (प्रथम हाइड्रोजन)	1.1×10^{-7}
HCN	4×10^{-10}

20.20 यदि किसी विलयन में HCl तथा $HC_2H_3O_2$ दोनों अम्ल विद्यमान हों, तो किन सूचकों की सहायता से उन्हें पृथक् पृथक् अनुमापित करेंगे ?

20.21 उस विलयन का पी-एच परिकलित कीजिये जो HNO_2 के प्रति 0.1 F है और HCl के प्रति भी 0.1 F।

20.22 1 N NaOH तथा 0.5 N NH_4OH के समान आयतनों को मिलाने से जो विलयन बनेगा उसमें कौन सी आयनिक तथा आणविक प्रजातियाँ वर्तमान होंगी? उनकी सान्द्रतायें ज्ञात कीजिये।

20.23 निम्न पदार्थों में से कौन अम्लीय विलयन बनाते हैं, कौन उदासीन एवं कौन समाधारीय ? उन अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिये जिनमें H^+ अथवा OH^- की अधिक मात्रा बनती हैं :

$NaCl$	$(NH_4)_2SO_4$	$CuSO_4$
$NaCN$	$NaHSO_4$	$FeCl_2$
Na_3PO_4	NaH_2PO_4	$KAl(SO_4)_2$
NH_4Cl	Na_2HPO_4	$Zn(ClO_4)_2$
NH_4CN	$KClO_4$	BaO

20.24 0.1*N* सोडियम ऐसीटेट में कितना ऐसीटिक अम्ल मिलाया जाय कि विलयन उदासीन हो जाय ?

20.25 KH_2PO_4 तथा $Na_2HPO_4 . 2H_2O$ के कितने सापेक्ष भार मिलाने से 6.0 पी–एच का उभय प्रतिरोधित विलयन प्राप्त होगा ?

20.26 उन विलयनों के पी-एच परिकलित कीजिये जो निम्नांकित को मिलाकर तैयार किये जाते हैं :

(क) 10 मिली॰ 1 *F* HCN, 10 मिली॰ 1 *F* NaOH

(ख) 10 मिली॰ 1 *F* NH_4OH, 10 मिली॰ 1 *F* HCl

(ग) 10 मिली॰ 1 *F* NH_4OH 10 मिली॰ 1 *F* NH_4Cl

20.27 उन विलयनों के पी–एच परिकलित कीजिये जो निम्न को मिलाने से प्राप्त होंगे :

जो (क) NH_4Cl के प्रति 0.1 *F*, NH_4OH के प्रति 0.1 *F* है।

(ख) NH_4Cl के प्रति 0.05 *F*, NH_4OH के प्रति 0.15 *F* है।

(ग) $HC_2H_3O_2$ के प्रति 1.0 *F*, $NaC_2H_3O_2$ के प्रति 0.3 *F* है।

(घ) 10 मिली॰ 1 *F* $HC_2H_3O_2$ तथा 90 मिली॰ 0.05 *F* NaOH
इनमें से कौन-कौन अच्छे बफर होंगे ?

20.28 निम्न विलयनों की हाइड्रोजन आयन सान्द्रता परिकलित कीजिये :

(क) 1 *M* $HC_2H_3O_2$ $K = 1.8 \times 10^{-5}$

(ख) 0.06 *M* HNO_2 $K = 0.45 \times 10^{-3}$

(ग) 0.004 *M* NH_4OH $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

(घ) 0.1 *M* HF $K = 7.2 \times 10^{-4}$

इन विलयनों के पी-एच क्या होंगे ?

20.29 ऊतकों में वर्तमान पदार्थों के आक्सीकरण द्वारा उत्पन्न कार्बन डाइ आक्साइड रक्त द्वारा फेफड़ों तक ले जाई जाती है। इसका कुछ अंश कार्बोनिक अम्ल के रूप में विलयन में रहता है और कुछ अंश हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन, HCO_3^- के रूप में। यदि रक्त का पी-एच 7.4 हो तो इसका कौन सा प्रभाग आयन रूप में रहेगा ?

20.30 इस अध्याय में दिये गये सरल नियमों का प्रयोग करते हुये H_2SeO_4, H_3AsO_4, H_5IO_6, HOCl, तथा H_3ASO_3 के अम्ल-स्थिरांक ज्ञात कीजिये।

20.31 निम्न विलयनों में से प्रत्येक में विभिन्न आयनिक तथा आणविक प्रजातियों की सान्द्रता परिकलित कीजिये।

(क) HCl के प्रति $0.3F$ तथा H_2S के प्रति $0.1F$

(ख) पी-एच 4 तक उभय प्रतिरोधित विलयन एवं H_2S के प्रति $0.1F$

(ग) KHS के प्रति $0.2F$

(घ) K_2S के प्रति $0.2F$

20.32 यदि पी-एच 4.5 से कम हो तो डिब्बे में बन्द तरकारियों में विषैले **बोटलिनस** जीवाणु नहीं विकसित होते। कुछ अन्वेषकों ने (जर्न० केमि० एजु०, 1945, 22, 409) ने यह परामर्श दिया है कि अनाम्ल खाद्यों की घरेलू डिब्बाबन्दी (जैसे कि सेमों की) बिना दाब-कैनर के ही थोड़ी मात्रा में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल डालकर की जा सकती है। संकेत की गई हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की मात्रा प्रति एक पाइंट वाले मर्तबान के लिये 25 मिली० 0.5 N हाइड्रोक्लोरिक अम्ल है।

यह मानते हुये कि विलयन प्रारम्भ में उदासीन था और कार्बनिक पदार्थ की उभय प्रतिरोधक क्रिया उपेक्ष्य है तो इस विलयन का पी-एच क्या होगा? यदि एक चाय के चम्मच में 4 ग्राम पाक सोडा आता हो तो इस चम्मच से खाने के सोडे, $NaHCO_3$, की कितनी मात्रा **मर्तबान के अम्ल** को उदासीन करने के लिये आवश्यक होगी ?

२१

विलेयता गुणनफल तथा अवक्षेपण

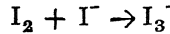
पिछले अध्याय में हमने अम्लों एवं समाधारों के गुणधर्मों की विवेचना रासायनिक साम्यावस्था के सिद्धान्त के अनुसार की। रासायनिक साम्यावस्था के सिद्धान्त का दूसरा महत्वपूर्ण व्यवहार पदार्थों की विलेयता में किया जाता है।

प्राय: रासायनिक प्रक्रम की सफलता या विफलता किसी विशेष विलायक में उस पदार्थ के विलेयता-मान पर निर्भर करती है। सोडियम कार्बोनेट बनाने (अध्याय 7) की ऐमोनिया सोडा-विधि इसका उदाहरण है। सामान्यत: रसायनज्ञों की अभिरुचि जिस पदार्थ की विलेयता ज्ञात करने में होती है, वे उसे प्रयोग द्वारा ज्ञात करते हैं। विगत सौ वर्षों में ऐसे अनेक प्रयोगात्मक मान निश्चित किये जा चुके हैं जिन्हें गुटकों या सन्दर्भ ग्रन्थों में दी गई विलेयता सारणियों में देखकर ज्ञात किया जा सकता है। फिर भी कुछ ऐसी परिस्थितियाँ हैं जिनके अन्तर्गत विलायक की प्रकृति में परिवर्तन के प्रभाव को किसी पदार्थ की विलेयता के लिये सैद्धान्तिक विचारों द्वारा परिकलित किया जा सकता है। इसी प्रश्न पर हम प्रस्तुत अध्याय में विचार करेंगे।

तमाम स्थितियों में किसी पदार्थ की विलेयता विलयन में दूसरे पदार्थ की अल्प मात्रा मिलाने से बहुत अधिक परिवर्तित नहीं होती। उदाहरणार्थ, साधारणतया एक आयन-कारक विलेय, जैसे कि शर्करा या आयोडीन की उपस्थिति का प्रभाव किसी लवण की जल विलेयता पर बहुत कम पड़ता है। इसके विपरीत, जल में आयोडीन या किन्ही अन्य अनायन-कारक पदार्थों की विलेयता पर सोडियम नाइट्रेट जैसे लवण की उपस्थिति का बहुत ही कम प्रभाव पड़ता है। साथ ही, ऐसे लवण की उपस्थिति, जिसका कोई भी आयन दूसरे लवण के आयन के समान न हो, और जिसकी विलेयता विचाराधीन हो तो साधारणत: दूसरे लवण की विलेयता पर बहुत ही कम प्रभाव पड़ता है और यह प्रभाव अल्प वृद्धि के रूप में होता है।

फिर भी कभी-कभी किसी विशेष विलायक में पदार्थ की विलेयता अन्य विलेयों की उपस्थिति में पर्याप्त परिवर्तित हो जाती है। उदाहरणार्थ, जल की अपेक्षा आयोडाइड आयन-युक्त विलयन में आयोडीन अत्यधिक विलेय होता है। विलेयता में वृद्धि का कारण

यह है कि आयोडीन I_2, आयोडाइड आयन, I^-, के साथ संयोग करके एक संकर ट्राइ आयोडाइड आयन, I_3^-, बनाता है :

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$$

संकर आयन के निर्माण द्वारा विलेयता में वृद्धि की यह घटना अनेक रासायनिक प्रक्रमों में अत्यन्त महत्वपूर्ण है। इसकी विवेचना अगले अध्याय में संकर आयनों के स्वभाव के साथ की जावेगी।

यदि किसी लवण में किसी एक अन्य लवण के **सर्वनिष्ट आयन** हो तो उसकी उपस्थिति से लवण की विलेयता में ह्रास होगा। उदाहरणार्थ, प्रयोग द्वारा यह ज्ञात किया गया कि 20° से० पर 1 लिटर जल में 1.8 मिग्रा० सिलवर क्लोराइड विलयित होगा किन्तु यदि विलयन में 0.1 ग्रा० सूत्रभार पोटैसियम क्लोराइड हो तो 1 लिटर जल में 0.0002 मिग्रा० ही सिलवर क्लोराइड विलयित होगा। अतः पोटैसियम क्लोराइड की उपस्थिति के कारण सिलवर क्लोराइड की विलेयता विशुद्ध जल की अपेक्षा 0.01% घट जाती है। यह प्रभाव विशेष रूप से तब चमत्कारपूर्ण लगता है जब यह देखा जाता है कि $PbSO_4$ आदि अन्य अधिकांश लवणों की विलेयता $0.1F$ पोटैसियम क्लोराइड विलयन में तथा विशुद्ध जल की अपेक्षा 5-10% के भीतर ही रहती है।

इस प्रभाव की व्याख्या निम्न अनुच्छेदों में मिलेगी।

21–1 विलेयता गुणनफल का सिद्धान्त

आइये हम एक ऐसी प्रणाली पर विचार करें जिसमें जलीय विलयन में सिलवर आयन, Ag^+, क्लोराइड आयन, Cl^- तथा कुछ अन्य आयन सिलवर क्लोराइड के क्रिस्टलों के साथ साम्यावस्था में हों। किसी भी क्रिस्टल को अनिवार्यतः वैद्युत रूप से उदासीन होना चाहिए जिससे कि एक ही समय एक सिलवर आयन और एक क्लोराइड आयन संयुक्त करके क्रिस्टल का विकास करें। हम यह कह सकते हैं कि विकास का यह प्रक्रम विलयन में एक सिलवर आयन और एक क्लोराइड आयन का संयोग है जिसके फलस्वरूप एक अनायनित AgCl अणु बनता है जो स्वयं विकासमान क्रिस्टल के पृष्ठ से संलग्न हो जाता है। इसी प्रकार से हम क्रिस्टल के विलयनीकरण को भी समझ सकते हैं जिसमें क्रिस्टल के पृष्ठ से एक AgCl अणु का विलगाव होता है और फिर विलयन में Ag^+ तथा Cl^- आयनों में इसका वियोजन हो जाता है।

जब क्रिस्टल के पृष्ठ से इकाई समय में विलग होने वाले अणुओं की संख्या उतने ही समय में पृष्ठ पर संलग्न होने वाले अणुओं की संख्या के बिल्कुल बराबर हो जाती है तो विलयन क्रिस्टल के साथ साम्यावस्था में रहता है और यह रासायनिक साम्यावस्था की अनुलक्षणिक स्थायी दशा को प्रदर्शित करता है। फलतः संतृप्तावस्था पर विलयन में अवियोजित सिलवर क्लोराइड अणुओं की एक निश्चित सान्द्रता वर्तमान रहती है जिसे हम $[AgCl]_{उच्चतम}$ संकेत द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं। यदि विलयन में सिलवर क्लोराइड की सान्द्रता इस मान, $[AgCl]_{उच्चतम}$, के बराबर हो तो यह विलयन सिलवर क्लोराइड क्रिस्टलों के प्रति संतृप्त होगा। किन्तु यदि सिलवर क्लोराइड अणुओं की सान्द्रता $[AgCl]_{उच्चतम}$, से कम हुई तो विलयन असंतृप्त होगा और इसमें और सिलवर क्लोराइड विलयित हो जावेगा।

अब हम अवियोजित AgCl अणुओं एवं आयनों के मध्य स्थापित साम्यावस्था पर विचार करेंगे। अणुओं के वियोजन की अभिक्रिया इस प्रकार है :

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

अध्याय 19 में रासायनिक साम्यावस्था के सम्बन्ध में जो सामान्य विवेचना की गई है उसके अनुसार इस अभिक्रिया के लिये हम निम्न साम्यावस्था व्यंजक लिख सकते हैं :—

$$\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} = K \qquad (1)$$

यहाँ पर K साम्यावस्था स्थिरांक है जो सिलवर क्लोराइड अणुओं के वियोजन द्वारा आयनों के बनने की अभिक्रिया को प्रदर्शित करता है। इस समीकरण को [AgCl] से गुणा करके हम इसे फिर से इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$[Ag^+][Cl^-] = [AgCl]K$$

सिलवर क्लोराइड के संतृप्त विलयन में [AgCl] का मान क्रिस्टल के साथ साम्यावस्था के संगत मान के तुल्य होगा अर्थात् $[AgCl]_{उच्चतम}$ होगा। निश्चित ताप पर यह मान सिलवर क्लोराइड के समस्त संतृप्त विलयनों के लिये स्थिर होगा। अतः हम इस मान से वियोजन स्थिरांक K के साथ संयुक्त करके एक नवीन स्थिरांक K_{sp} प्राप्त कर सकते हैं जो $[AgCl]_{उच्चतम} K \times$ के बराबर होगा। इससे संतृप्त विलयन के लिए साम्यावस्था व्यंजक का रूप निम्नवत् होगा:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp} \qquad (2)$$

यह समीकरण वह साम्यावस्था व्यंजक है जो उन समस्त विलयनों के लिये, जो सिलवर क्लोराइड से संतृप्त हैं, ठीक उतरता है। हम यह देखते हैं कि सिलवर आयन की सान्द्रता तथा क्लोराइड आयन की सान्द्रता का गुणनफल K_{sp} स्थिरांक के बराबर है। यह स्थिरांक (जिसका मान निश्चित ताप पर स्थिर होता है किन्तु ताप के साथ ही जिसमें कुछ कुछ परिवर्तन होने लगता है) सिलवर क्लोराइड का **विलेयता स्थिरांक** कहलाता है। इस विलेयता गुणनफल समीकरण का उपयोग उन विलयनों में, जिनमें सिलवर आयनों या क्लोराइड आयनों की अधिकता हो सिलवर क्लोराइड की विलेयता के परिकलन में किया जा सकता है।

पहिले हम ल शातलिए सिद्धान्त के अनुसार सिलवर क्लोराइड के विलयनीकरण के प्रभाव का गुणात्मक रीति से विश्लेषण करेंगे। माना कि विशुद्ध जल में सिलवर क्लोराइड का एक संतृप्त विलयन तैयार किया गया है। अब हम उसमें थोड़ा पोटैसियम क्लोराइड मिला देते हैं। पोटैसियम क्लोराइड आयनित होकर पोटैसियम आयन, K^+, तथा क्लोराइड आयन, Cl^-, उत्पन्न करता है। फलतः पोटैसियम क्लोराइड मिलाने से विलयन में क्लोराइड आयन की सान्द्रता बढ़ जाती है। क्लोराइड आयन की सान्द्रता में वृद्धि होने से समीकरण 1 द्वारा प्रदर्शित साम्यावस्था में परिवर्तनहो जावेगा।

ल शातलिए के सिद्धान्त के अनुसार यह साम्यावस्था इस प्रकार से विचलित होगी कि पूर्वावस्था प्राप्त हो जाय, अर्थात् वह क्लोराइड आयन की सान्द्रता को कम करके उसे पूर्व मान के बराबर बनाना चाहेगी। यह क्रिया सिलवर आयनों और क्लोराइड आयनों के संयोग द्वारा सिलवर क्लोराइड अणुओं के निर्माण द्वारा सम्पन्न होती है। ये अणु सिलवर क्लोराइड क्रिस्टल से संलग्न होते रहते हैं जिससे सिलवर क्लोराइड क्रिस्टल एवं सिलवर क्लोराइड अणुओं के मध्य साम्यावस्था बनी रहे। अतः इस तर्क के अनुसार सिलवर क्लोराइड के संतृप्त विलयन में पोटैसियम क्लोराइड मिलाने से कुछ सिलवर क्लोराइड क्रिस्टलित हो जायगा। यह उपर्युक्त तथ्य की पुनरुक्ति है जिसके अनुसार सिलवर क्लोराइड विशुद्ध जल की अपेक्षा पोटैसियम क्लोराइड में न्यूनतर मात्रा में विलयित होता है।

विलेयता सम्बन्धी मात्रात्मक विवेचना निम्न उदाहरणों में प्राप्त हो सकेगी।

उदाहरण 1 : 20° से० पर सिलवर क्लोराइड के विलेयता गुणनफल का मान क्या होगा ?

हल : 20° से० पर सिलवर क्लोराइड की विलेयता 0.0018 ग्रा०/ली० है। AgCl का सूत्र भार 143 है अतः इसकी विलेयता $\frac{0.0018}{143} = 1.27 \times 19^{-5}$ ग्रा० सूत्र भार प्रति लिटर हुई। तनु विलयन में सिलवर क्लोराइड प्रायः पूर्णतः आयनित होकर सिलवर आयन तथा क्लोराइड आयन उत्पन्न करता है। हम देखते हैं कि इस विलयन में सिलवर आयन की सान्द्रता 1.27×10^{-5} मोल/ली० है और क्लोराइड आयन की भी इतनी ही सान्द्रता है :

$[Ag^+] = 1.27 \times 10^{-5}$ मोल/ली०

$[Cl^-] = 1.27 \times 10^{-5}$ मोल/ली०

विलेयता गुणनफल, $Ksp = [Ag^+][Cl^-]$ है अतः समीकरण (2) के अनुसार विलेयता गुणनफल का संख्यात्मक मान ज्ञात किया जा सकता है :

$$Ksp = [Ag^+][Cl^-] = 1.27 \times 10^{-5} \times 1.27 \times 10^{-5}$$
$$= 1.6 \times 10^{-10} \text{ मोल}^2/\text{ली०}^2$$

ध्यान देने की बात यह है कि इस विलेयता गुणनफल की इकाइयाँ मोल²/ली०² है क्योंकि इस दशा में विलेयता गुणनफल दो आयन सान्द्रताओं के गुणनफल को प्रदर्शित करता है।

सम-आयन की उपस्थिति में विलेयता गुणनफल के द्वारा विलेयता का परिकलन निम्न उदाहरण से स्पष्ट हो जायगा :

उदाहरण 2 : 20° से० पर 0.1 *F* पोटैसियम क्लोराइड विलयन में सिलवर क्लोराइड का विलेयता गुणनफल परिकलित कीजिये ?

हल : हमें यह ज्ञात है कि सम-आयन के कारण, जिसकी विवेचना ऊपर हो चुकी है क्लोराइड आयन की उपस्थिति में सिलवर क्लोराइड की विलेयता जल की अपेक्षा कम होती है। इस प्रश्न को हल करने के लिये हम संकेत x का प्रयोग करेंगे जो 1 *F* पोटैसियम क्लोराइड विलयन में सिलवर क्लोराइड की विलेयता, ग्रा० सूत्र भार प्रति लिटर के तुल्य है।

सिलवर क्लोराइड के प्रत्येक अणु से एक सिलवर आयन और एक क्लोराइड आयन उत्पन्न होगा अतः 1 लिटर विलयन में AgCl के x ग्रा० सूत्र भार से x मोल/ली० सिलवर आयन तथा x मोल/ली० क्लोराइड आयन उत्पन्न होंगे। किन्तु विलयन में पहले से 0.1 ग्रा० सूत्रभार/ली० पोटैसियम क्लोराइड के आयनन द्वारा 0.01 मोल/ली० क्लोराइड आयन वर्तमान है। इस प्रकार हम देखते हैं कि संतृप्त विलयन में सिलवर आयनों की पूर्ण सान्द्रता x है जब कि क्लोराइड आयन की पूर्ण सान्द्रता $x+0.1$

$[Ag^+] = x$

$[Cl^-] = x + 0.1$

सिलवर क्लोराइड के प्रत्येक संतृप्त विलयन के लिये आयन सान्द्रताओं का गुणनफल विलेयता गुणनफल के बराबर होता है। उदाहरण 1 से प्राप्त Ksp के संख्यात्मक मान का उपयोग करने पर हम

$$x(x+0.1) = Ksp = 1.6 \times 10^{-10}$$

लिख सकते हैं ।

इस समीकरण के हल करने से इस प्रश्न का उत्तर प्राप्त हो जावेगा।

देखने पर पता चलता है कि यह x का द्वि-घात-समीकरण है। यदि इस अध्याय के अन्त में दिये हुये प्रश्नों को हल करते समय आपको घन-समीकरण या इससे भी जटिल बीज-गणितीय समीकरण मिलें तो आपको चाहिये कि उन्हें छोड़ न दें। प्राय: ऐसे समीकरणों का सन्निकट हल अल्प प्रयास से ही प्राप्त हो सकता है। अब उपर्युक्त समीकरण के गुणनखण्डों पर पुन: विचार करना होगा। प्रथम गुणनखण्ड एक अज्ञात संख्या, x है। हम इस गुणनखण्ड में किसी प्रकार का भी परिवर्तन नहीं ला सकते—हम केवल उसका मान निकालना चाहते हैं। दूसरा गुणनखण्ड $(x+0.1)$ है। इस गुणनखण्ड का सरलीकरण सीधा है। हम जानते हैं कि विशुद्ध जल में सिलवर क्लोराइड की विलेयता 1.27×10^{-5} (उदाहरण 1 के अनुसार) है और उपर्युक्त विवेचना के फलस्वरूप हमें यह भी ज्ञात है कि विचाराधीन विलयन में इसकी विलेयता कम है। अत: 0.1 की तुलना में x लघु होगा और सन्निकटीकरण के रूप में हम $x+0.1$ के स्थान पर केवल 0.1 लिख सकते हैं। यदि हम ऐसा करें तो समीकरण का रूप इस प्रकार हो जावेगा :

$$0.1x = 1.6 \times 10^{-10}$$

अथवा $x = 1.6 \times 10^{-9}$ मोल/ली०

इस प्रकार से प्राप्त x का मान 1 की तुलना में इतना कम है कि हमने जिस सन्निकटीकरण की कल्पना की थी वह ठीक उतरती है, और यही मान, जो 1.6×10^{-9} मोल/ली० के बराबर है, संतृप्त विलयन में सिलवर आयन की सान्द्रता है । प्रत्येक सिलवर आयन 1 अणु सिलवर क्लोराइड के विलयनीकरण द्वारा उत्पन्न हुआ होता है इसलिए इस विलयन में सिलवर क्लोराइड की विलेयता 1.6×10^{-9} ग्रा० सूत्र भार प्रति ली० है। यदि हम इसे ग्राम सूत्र भार, 143, से गुणा करें तो 2.3×10^{-7} ग्रा०/ली० प्राप्त होगा जो $0.1F$ पोटैसियम क्लोराइड में सिलवर क्लोराइड की विलेयता है। यह विशुद्ध जल में इसकी विलेयता का 0.01% है।

जब कभी किसी अल्पतम विलेय लवण की विलेयता किसी ऐसे विलयन में ज्ञात करनी होती है जिसमें पहले से ही लवण के ही समान घनायन या ऋणआयन वर्तमान हों तो विलेयता गुणनफल के सिद्धान्त को व्यवहृत किया जा सकता है। याद रहे कि **विलेयता गुणनफल का यह सिद्धान्त किसी लवण के संतृप्त विलयनों के साथ ही व्यवहृत होता है ।** यदि विलयन संतृप्त न हुआ तो आयन सान्द्रताओं का गुणनफल K_{SP} से कम कोई भी मान हो सकता है।

आदर्श विलयनों की तुलना में वास्तविक आयनिक विलयनों का सन्निकटीकरण ऐसा होता है कि विलेयता गुणनफल के सिद्धान्त के अनुसार परिकलित मान आयनिक सान्द्रताओं के लगभग $0.01M$ से कम होने पर 10% तक ठीक उतरते हैं और सान्द्रताओं के $0.1M$ से कम होने पर 20% तक ठीक उतरते हैं।

अभ्यास

21.1 सिलवर क्लोराइड जल में $1.3 \times 10^{-5}F$ तक विलेय है। $0.1F$ $NaNO_3$ विलयन में इसकी विलेयता काफी कम होगी, या लगभग उतनी ही अथवा काफी अधिक होगी ?

0.1F NaCl विलयन में इसकी विलेयता कितनी होगी ? और 0.1F $AgNO_3$ विलयन में ?

21.2 1 ली० 1*F* NaBr विलयन में कितना AgBr विलयित हो सकेगा? AgBr का विलेयता गुणनफल 4×10^{-13} है ।

21.3 AgI का विलेयता गुणनफल 1×10^{-16} है और AgCl का 1.6×10^{-10}। यदि 1 ग्राम सूत्र भार AgCl को सूक्ष्म चूर्ण के रूप में 1F KI के 1 ली० विलयन में आलोडित कर दिया जाय तो क्या होगा ? (संकेत—जब कुछ सिलवर क्लोराइड विलयित हो जाय तो Ag^+ तथा I^- की अभिक्रिया पर विचार करें।)

21–2 अम्ल में कार्बोनेट की विलेयता—कठोर जल

विलेयता पर पी–एच का प्रभाव : तमाम पदार्थों की विलेयता उस विलयन की अम्लता या समाधारीयता पर निर्भर करती है जिसमें वे पदार्थ विलयित होते हैं। सान्द्र अम्ल तथा सान्द्र समाधार का कोई सामान्य लवण जैसे कि सोडियम क्लोराइड, अम्लीय या समाधारीय विलयन में, (जिसमें सोडियम या क्लोराइड आयन न हों) उतना ही विलेय है जितना कि विशुद्ध जल में। परन्तु यह आशा की जानी चाहिए कि किसी ऐसे विलयन में, जो उदासीन न हो, अम्ल या समाधार की विलेयता उभयनिष्ठ-आयन प्रभाव के कारण, अवश्य परिवर्तित होगी। इसे निम्न उदाहरण के द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है।

कठोर जल : अध्याय 17 में यह उल्लेख किया जा चुका है कि कठोर जल में कभी-कभी कैल्सियम कार्बोनेट की अधिक मात्रा विलयित रहती है। साधारण रूप में हम कैल्सियम कार्बोनेट को एक अविलेय पदार्थ के रूप में मानते हैं। परन्तु कठोर जल में इसका उपस्थित रहना एक अत्यन्त रोचक प्रश्न बन जाता है ।

सामान्यतः कठोर जल (अस्थायी कठोरतामय, जिसे उबाल करके दूर किया जा सकता है) वह होता है जिसमें कैल्सियम हाइड्रोजन कार्बोनेट, $Ca(HCO_3)_2$ विलयित रहता है। सचमुच ही विलयन में कार्बोनिक अम्ल के विभिन्न रूपों के मध्य साम्यावस्था स्थापित रहती है। इसमें अनायनित कार्बोनिक अम्ल के अणु, H_2CO_3, वर्तमान रहते हैं और हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन, HCO_3^- तथा कार्बोनेट आयन, CO_3^{--}, भी। जब कैल्सियम आयन की सान्द्रता एवं कार्बोनेट आयन, CO_3^{--} की सान्द्रता का गुणनफल कैल्सियम कार्बोनेट के विलेयता के गुणनफल के बराबर हो जाता है तो यह विलयन कैल्सियम कार्बोनेट के प्रति संतृप्त हो जाता है।

समाधारीय विलयन में कैल्सियम कार्बोनेट की अत्यल्प मात्रा के विलयित होने से ही विलयन इस पदार्थ के प्रति संतृप्त हो जाता है। फलतः जब भूमि-जल, जिसकी अभिक्रिया समाधारीय होती है, चूने के पत्थर से होकर छनता है तो यह कैल्सियम कार्बोनेट की कोई विशिष्ट मात्रा विलयित नहीं कर पाता। दूसरी ओर, अम्लीय विलयन कैल्सियम कार्बोनेट की वृहत् मात्रा को विलयित कर सकता है। विलेयता में यह वृद्धि विलयित कार्बोनेट आयन के हाइड्रोजन कार्बोनेट तथा अनायनित कार्बोनिक अम्ल में परिवर्तित होने के कारण होती है। खड़िया मिट्टी वाले प्रदेशों के भूमि-जल में सामान्यतः प्रचुर मात्रा में कैल्सियम आयन पाया जाता है।

निम्न परिकलन से यह स्पष्ट हो जावेगा कि उदासीन अथवा अल्प अम्लीय जल में कैल्सियम कार्बोनेट की विलेयता क्षारीय जल की अपेक्षा कई गुनी अधिक है।

कैल्सियम कार्बोनेट का विलेयता गुणनफल 4.8×10^{-9} है।

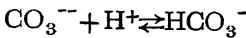
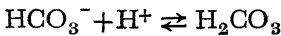
$[Ca^{++}] [CO_3^{--}] = 4.8 \times 10^{-9}$ मोल ^{2}/ली०^2

इतने क्षारीय विलयन में जिसमें कि समस्त कार्बोनेट, कार्बोनेट आयन CO_3^{--} के रूप में विद्यमान न रह सके, उसमें कैल्सियम कार्बोनेट की विलेयता इस विलेयता गुणनफल के वर्गमूल के बराबर होगी। यदि 7×10^{-5} ग्रा० सूत्र भार $CaCO_3$ को एक लिटर जल में विलयित किया जाय तो इसमें 7×10^{-5} मोल/ली० कैल्सियम आयन और 7×10^{-5} मोल/ली० कार्बोनेट आयन होंगे। इन दो सान्द्रताओं का गुणनफल 49×10^{-10} अथवा 4.9×10^{-9} होगा जो विलेयता गुणनफल के तुल्य है। कैल्सियम कार्बोनेट का ग्राम सूत्र भार 100 है अतः क्षारीय जल में कैल्सियम कार्बोनेट की विलेयता केवल 0.007 ग्रा०/ली० हुई। यह प्रति दस लाख अंश में केवल 7 अंश के बराबर है। जैसा कि अध्याय 17 में बताया जा चुका है, घरेलू जल, जिसमें 10 लाख अंश में 100 अंश से कम कठोरता होती है, अच्छा समझा जाता है। अतः क्षारीय जल में अस्थायी कठोरता के कारण किसी प्रकार की कठिनाई उत्पन्न होने की आशा नहीं की जाती।

अब आइए अम्लीय भूमि-जल पर विचार करें, जिसका पी-एच खड़िया मिट्टी में से प्रवाहित होने के पश्चात् सम्भवतः 6.3 हो। 6.3 पी-एच पर हाइड्रोजन आयन सान्द्रता $[H^+]$ 5×10^{-7} होगी। यह हाइड्रोजन आयन सान्द्रता इतनी अधिक है कि विलयन में उपस्थित अधिकांश कार्बोनेट हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन, HCO_3^- अथवा अवियोजित कार्बोनिक अम्ल, H_2CO_3 में परिर्वतित हो जाता है।

$$CO_3^{--} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$$

और

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3$$

HCO_3^- के वियोजन का साम्यावस्था व्यंजक इस प्रकार होगा :

$$\frac{[H^+][CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11} = K_{HCO_3^-}$$

HCO_3^- का यह अम्ल स्थिरांक अध्याय 21 में दिया जा चुका है। इस समीकरण में $[H^+]$ से भाग देकर इसे हम पुनः निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$\frac{[CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{[H^+]}$$

जब हाइड्रोजन आयन सान्द्रता 5×10^{-7} होगी, तो हमें निम्न समीकरण प्राप्त होगा :—

$$\frac{[CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{5 \times 10^{-7}} = 0.94 \times 10^{-4}$$

फलतः कार्बोनेट आयन तथा हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन में लगभग 1 : 10,000 का सान्द्रता अनुपात है, अर्थात् विलयन में कार्बोनेट आयन की अपेक्षा 10,000 गुना अधिक हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन वर्तमान हैं।

इसी प्रकार विलयन में अनायनित कार्बोनिक अम्ल की मात्रा का भी परिकलन किया जा सकता है। कार्बोनिक अम्ल, H_2CO_3, का हाइड्रोजन आयन तथा हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन में आयनन का साम्यावस्था व्यंजक इस प्रकार है :

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_{H_2CO_3} = 4.3 \times 10^{-7}$$

इसे पुन: निम्न प्रकार लिखा जा सकता है :—

$$\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{4.3 \times 10^{-7}}{[H^+]}$$

$[H^+]$ का मान पी-एच 6.3 पर 5×10^{-7} है, अत: दाहिनी ओर का अनुपात भी लगभग इकाई के तुल्य होगा। फलत: हमने यह ज्ञात कर लिया कि इस पी-एच पर अनायनित कार्बोनिक अम्ल की सान्द्रता स्थूल रूप से हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन के तुल्य है। इस प्रकार से $[CO_3^{--}]$,$[HCO_3^-]$ तथा $[H_2CO_3]$ के अनुपात 1:10,000 : 10,000 होंगे। अत: इन तीनों रूपों में समस्त कार्बोनेट की सान्द्रता कार्बोनेट आयन, CO_3^{--}, की अपेक्षा 20,000 गुनी होगी।

कैल्सियम कार्बोनेट के संतृप्त विलयन के लिये साम्यावस्था व्यंजक

$$[Ca^{++}][CO_3^{--}] = 4.8 \times 10^{-9}$$

को 6.3 पी-एच वाले विलयन के लिये इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$[Ca^{++}] [\text{विलयन में पूर्ण कार्बोनेट}] = 4.8 \times 10^{-9} \times 20{,}000 = 0.96 \times 10^{-4}$$

यदि प्रारम्भिक जल में कोई कैल्सियम आयन या कार्बोनेट वर्तमान न हो, तो खड़िया से प्राप्त कैल्सियम कार्बोनेट के विलयन में, $[Ca^{++}]$ तथा [विलयन में पूर्ण कार्बोनेट] ये दोनों सान्द्रतायें समान होंगी। तब इनमें से प्रत्येक सान्द्रता उपर्युक्त समीकरण के दाहिनी ओर दी गयी संख्या के वर्गमूल के बराबर होगी, अर्थात् 1×10^{-2} अथवा 0.1 मोल/ली० के तुल्य होगी। यह 1 ग्राम/ली० कैल्सियम कार्बोनेट अथवा 1000 अंश प्रति 10 लाख अंश के बराबर होगी जिसके कारण घरेलू कार्यों के लिए यह जल अत्यन्त कठोर होगा।

21–3 सल्फाइडों का अवक्षेपण

धातु आयनों की गुणात्मक विश्लेषण की अधिकांश प्रणालियों में **सल्फाइड अवक्षेपण** विधि का व्यवहार किया जाता है। इसमें विलयन को हाइड्रोजन सल्फाइड से उपचारित करते हैं जिससे 15 से लेकर 22–23 या 24 धातुयें जिनकी परीक्षा करनी होती है, अवक्षेपित हो जाती हैं।

गुणात्मक विश्लेषण में सल्फाइडों की अधिक उपयोगिता दो बातों पर निर्भर करती है—सल्फाइडों की विलेयताओं की विस्तृत सीमा एवं सल्फाइड आयन, S^{--} की सान्द्रताओं की विस्तृत सीमा, जिन्हें विलयनों की अम्लता में परिवर्तन करके प्राप्त किया जा सकता है। विलयन के पी-एच द्वारा सल्फाइड आयनों की सान्द्रताओं की सीमा को हम ठीक उसी प्रकार निश्चित कर पाते हैं जिस प्रकार से पिछले अनुच्छेद में कार्बोनेट आयन सान्द्रता की निर्भरता पी-एच पर ज्ञात की गई है।

कुछ विलेयता गुणनफल निम्न प्रकार हैं :—

	Ksp		Ksp
HgS	10^{-54}	ZnS	10^{-24}
CuS	10^{-40}	FeS	10^{-22}
CdS	10^{-28}	CoS*	10^{-21}
PbS	10^{-28}	NiS*	10^{-21}
SnS	10^{-28}	MnS*	10^{-16}

यह देखा जाता है कि ये विलेयता गुणनफल 10^{-16} से 10^{-54} के बीच विस्तीर्ण सीमा में बदलते रहते हैं।

हाइड्रोजन सल्फाइड के अम्ल-स्थिरांक निम्न हैं :

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+]\ [HS^-]}{[H_2S]} = 9.1 \times 10^{-8}$$

$$K_{HS^-} = \frac{[H^+]\ [S^{--}]}{[HS^-]} = 1.2 \times 10^{-15}$$

इन दोनों समीकरणों को एक साथ गुणा करने पर

$$\frac{[H^+]^2[S^{--}]}{[H_2S]} = 9.1 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15} = 1.1 \times 10^{-22}$$

अथवा

$$[S^{--}] = \frac{1.1 \times 10^{-22}[H_2S]}{[H^+]^2}$$

गुणात्मक विश्लेषण की प्रणाली में पहले उपयुक्त हाइड्रोजन सान्द्रता वाले विलयन को हाइड्रोजन सल्फाइड से संतृप्त किया जाता है। 1 वायु० पर जो विलयन हाइड्रोजन सल्फाइड से संतृप्त होगा उसमें $[H_2S]$ का मान लगभग 0.1M होगा। तब उपर्युक्त समीकरण इस प्रकार हो जावेगा।

$$[S^{--}] = \frac{1.1 \times 10^{-22}}{[H^+]^2}$$

हम देखते हैं कि पी-एच को 0 (शून्य) (जो 1N सान्द्र अम्ल विलयन के संगत है) से 12 (जो साधारण सान्द्र समाधारीय विलयन के संगत है) तक लाने से सल्फाइड आयन सान्द्रता को पूरी विस्तृत सीमा में 10^{-23} मोल/ली० से 1 मोल/ली० से अधिक तक परिवर्तित किया जा सकता है।

यदि 0.3N हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा अम्लीकृत विलयन में विभिन्न धातुयें वर्तमान हों तो इनमें से कुछ धातु आयन सल्फाइडों के रूप में अवक्षिप्त होंगे और कुछ नहीं

* सम्भवत: CoS तथा NiS द्विरूपी हैं। अल्पविलेय रूप जिनके Ksp लगभग 10^{-27} हैं, सरलता पूर्वक अम्लीय विलयनों में से अवक्षेपित नहीं हो पाते। MnS द्विरूपी है। यहाँ पर दिया गया मान सामान्य मांस के रँग वाले रूप का है। हरे रूप का $K\text{sp} = 10^{-22}$ होता है।

सारणी 21-1

कमरे का ताप (18°-25° से०) पर विलेयता गुणनफल स्थिरांक

हैलाइड	Ksp	हैलाइड	Ksp
AgCl	1.6×10^{-10}	Hg_2I_2*	1×10^{-28}
AgBr	4×10^{-13}	MgF_2	6×10^{-9}
AgI	1×10^{-16}	PbF_2	3.2×10^{-3}
BaF_2	1.7×10^{-6}	$PbCl_2$	1.7×10^{-5}
CaF_2	3.4×10^{-11}	$PbBr_2$	6.3×10^{-6}
CuCl	1×10^{-7}	PbI_2	9×10^{-9}
CuBr	1×10^{-8}	SrF_2	3×10^{-9}
CuI	1×10^{-12}	TlCl	2.0×10^{-4}
Hg_2Cl_2*	1×10^{-18}	TlBr	4×10^{-6}
Hg_2Br_2*	5×10^{-23}	TlI	6×10^{-8}
कार्बोनेट	**Ksp**	**कार्बोनेट**	**Ksp**
Ag_2CO_3	8×10^{-12}	$FeCO_3$	2×10^{-11}
$BaCO_3$	5×10^{-8}	$MnCO_3$	9×10^{-11}
$CaCO_3$	4.8×10^{-9}	Pb′ O_3	1×10^{-13}
$CuCO_3$	1×10^{-10}	$SrCO_3$	1×10^{-9}
क्रोमेट	**Ksp**	**क्रोमेट**	**Ksp**
Ag_2CrO_4	1×10^{-12}	$PbCrO_4$	2×10^{-14}
$BaCrO_4$	2×10^{-10}	$SrCrO_4$	3.6×10^{-5}
हाइड्रोक्साइड	**Ksp**	**हाइड्रोक्साइड**	**Ksp**
$Al(OH)_3$	1×10^{-33}	$Fe(OH)_3$	1×10^{-38}
$Ca(OH)_3$	8×10^{-6}	$Mg(OH)_2$	6×10^{-12}
$Cd(OH)_2$	1×10^{-14}	$Mn(OH)_2$	1×10^{-14}
$Co(OH)_2$	2×10^{-16}	$Ni(OH)_2$	1×10^{-14}
$Cr(OH)_3$	1×10^{-30}	$Pb(OH)_2$	1×10^{-16}
$Cu(OH)_2$	6×10^{-20}	$Sn(OH)_2$	1×10^{-26}
$Fe(OH)_2$	1×10^{-15}	$Zn(OH)_2$	1×10^{-17}
	सल्फाइडों के लिए 21.3 देखें		
सल्फेट	**Ksp**	**सल्फेट**	**Ksp**
Ag_2SO_4	1.2×10^{-6}	Hg_2SO_4*	6×10^{-7}
$BaSO_4$	1×10^{-10}	$PbSO_4$	2×10^{-8}
$CaSO_4.2H_2O$	2.4×10^{-5}	$SrSO_4$	2.8×10^{-7}

*मरक्यूरस लवणों के विलेयता गुणनफल व्यंजकों में $[Hg_2^{++}]$ सान्द्रता निहित रहती है।

होंगे। इन दशाओं पर जो धातु आयन अवक्षिप्त होंगे वे हैं Hg^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Pb^{++}, Sn^{++}, Sn^{++++}, As^{+++}, As^{+++++}, Sb^{+++}, Sb^{+++++} तथा Bi^{+++}। इनके संगत सल्फाइडों HgS, CuS, CdS, PbS, SnS, SnS_2, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5 तथा Bi_2S_3 के विलेयता गुणनफलों के मान इन दशाओं में अवक्षेपण के अनुरूप होंगे। गुणात्मक विश्लेषण की प्रणाली में ये धातुयें **हाइड्रोजन सल्फाइड समूह** बनाती हैं।

इन सल्फाइडों को छान करके पृथक् कर लेने के पश्चात् छनित में ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड मिलाकर उसे उदासीन या समाधारीय बनाते हैं। उदासीन या समाधारीय विलयन में, हाइड्रोजन आयन सान्द्रता 10^{-7} से कम रहती है, और सल्फाइड आयन की सान्द्रता 10^{-7} से उच्च हो जाती है, जैसा कि उपर्युक्त समीकरण से प्रदर्शित होता है। ऐसी दशाओं में कोई भी सल्फाइड, MS, जिसका Ksp 10^{-13} से कम हो, अवक्षिप्त हो जायगा। इस श्रेणी में Zn^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++} तथा Mn^{++} के सल्फाइड सम्मिलित हैं।

21-4 विलेयता गुणनफलों के मान

सारणी 21.1 में कमरे के ताप पर अनेक पदार्थों के विलेयता गुणनफल-स्थिरांकों के मान दिये गये हैं। इन स्थिरांकों के मानों की परिपूर्ण सारणियाँ अध्याय 1 के अन्त में उल्लिखित गुटकों एवं संदर्भ ग्रंथों में उपलब्ध हैं।

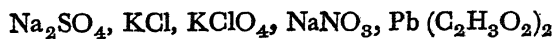
प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य एवं शब्द

उभयनिष्ठ-आयन प्रभावों के कारण विलेयता में ह्रास। विलेयता गुणनफल जो एक प्रकार का साम्यावस्था स्थिरांक है। उभयनिष्ठ-आयन प्रभाव की मात्रात्मक व्याख्या।

अम्लीय एवं समाधारीय पदार्थों की विलेयता पर पी-एच का प्रभाव। जल में कैल्सियम कार्बोनेट की विलेयता। सल्फाइड अवक्षेपण। विलेयता गुणनफलों के मान।

अभ्यास

21.4 यह बताइये कि निम्नांकित लवणों में से प्रत्येक के $1F$ विलयन में लेड क्लोराइड, $PbCl_2$, की विलेयता विशुद्ध जल में विलेयता की अपक्षा काफी अधिक होगी, कि लगभग बराबर होगी अथवा काफी कम होगी?

Na_2SO_4, KCl, $KClO_4$, $NaNO_3$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$

21.5 लेड क्लोराइड की विलेयता $1F$ लेड ऐसीटेट विलयन में $1F$ सोडियम क्लोराइड विलयन की अपेक्षा अधिक होगी या कम?

21.6 विलेयता गुणनफल सिद्धान्त का उपयोग करते हुये व्याख्या कीजिये कि कोई धातु हाइड्रोक्साइड, जैसे कि फेरिक हाइड्रोक्साइड, $Fe(OH)_3$, समाधारीय विलयन की अपेक्षा अम्लीय विलयन में इतना अधिक विलेय क्यों है?

21.7 जिप्सम खनिज का सूत्र $CaSO_4.2H_2O$ है और इसका विलेयता गुणनफल 2.4×10^{-5} मोल²/ली०² है। कैल्सियम सल्फेट की विलेयता अजल $CaSO_4$ के रूप में ग्राम/ली० में निकालिये। क्या जिप्सम से होकर छनित भूमि-जल कठोर होगा ?

21.8 क्या आप पहले से बता सकते हैं कि कोई अम्लीय भूमि-जल जो जिप्सम निक्षेप से छन कर निकलता है वह उस समाधारीय जल की तुलना में जो जिप्सम निक्षेप से छनकर निकला है, अधिक कठोर होगा ? समान कठोर होगा अथवा कम कठोर होगा ? व्याख्या सहित उत्तर दीजिये।

21.9 किसी खड़िया-युक्त क्षेत्र में भूमि-जल की कठोरता की विवेचना जल के पी–एच के रूप में कीजिये। कैल्सियम हाइड्रोक्साइड द्वारा कठोर जल की अस्थायी कठोरता को दूर करने की मृदुकरण विधि का वर्णन एवं उसकी व्याख्या कीजिए।

21.10 भारी धातुओं को उनके सल्फाइडों के अवक्षेपण द्वारा दो समूहों में विभाजित करने के सिद्धान्तों की विवेचना कीजिये।

21.11 सिलवर आयोडाइड, AgI का Ksp मान 1×10^{-16} है। जल में इस लवण की विलेयता ग्रा० भार सूत्र/ली० तथा ग्रा०/ली० में क्या होगी ?

21.12 यदि 1 ग्रा० सूक्ष्मतः विचूर्णित सिलवर आयोडाइड को 1*F* सोडियम क्लोराइड विलयन में आलोड़ित कर दिया जाय तो क्या होगा ? (विलेयता गुणनफल स्थिरांक सारणी 21.1 में दिये हुये हैं)

21.13 यदि एक विलयन में, जो क्लोराइड के प्रति 1*M* है और आयोडाइड आयन के प्रति भी 1*M* है, बिन्दु-बिन्दु करके लेड ऐसीटेट मिलाया जाय तो सर्व-प्रथम लेड क्लोराइड अवक्षिप्त होगा या लेड आयोडाइड ? जब दूसरा लवण अवक्षिप्त होने लगेगा तो विलयन का संघटन क्या होगा ? (विलेयता गुणनफल सारणी 22.1 में दिये हुये हैं)

21.14 (क) सिलवर ऐसीटेट $AgC_2H_3O_2$ अम्लीय उभय प्रतिरोधित विलयन में जिसका पी-एच 4.7 है अधिक विलेय होगा अथवा एक समाधारीय विलयन में जिसका पी-एच 7 से अधिक है ? (इस प्रश्न को हल करते समय आप निश्चित हो लें कि हाइड्रोजन आयन, ऐसीटेट आयन तथा ऐसीटिक अम्ल के ही मध्य साम्यावस्था पर विचार करना है।)
(ख) उपर्युक्त प्रश्न का गुणात्मक उत्तर देने के पश्चात् इन दोनों विलयनों में विलेयताओं का अनुपात परिकलित कीजिये।

21.15 सिलवर ऐसीटेट के विलेयता गुणनफल, 3.6×10^{-3} तथा ऐसीटिक अम्ल के आयनन स्थिरांक का उपयोग करते हुये सिलवर ऐसीटेट की विलेयता को एक समाधारीय विलयन में, 4.7 पी-एच वाले विलयन में तथा 3.4 पी-एच वाले विलयन में परिकलित कीजिये।

21.16 बेरियम कार्बोनेट का विलेयता गुणनफल 5×10^{-9} है। इस लवण की विलेयता 12, 8, 7 तथा 6 पी-एच तक उभय प्रतिरोधित विलयनों में क्या होगी ? आप उस भूमि-जल का वर्णन किस प्रकार करेंगे जो बैराइट, $BaCO_3$, के निक्षेप से छनकर आया हो और जिसके पी-एच मान यही हों।

२२

संकर आयन

22-1 संकर आयनों की प्रकृति

कोई भी आयन जिसमें कई परमाणु हों, **संकर आयन** कहलाता है, जैसे कि सल्फेट आयन, SO_4^{--}। आक्सिजन अम्लों के अतिरिक्त संकर आयनों के परिचित उदाहरण ये हैं : गहरा नीला क्यूप्रिक ऐमोनिया संकर आयन, $Cu(NH_3)_4^{++}$ जो क्यूप्रिक लवण विलयन में ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड मिलाने से बनता है; फेरोसायनाइड आयन, $Fe(CN)_6^{----}$; फेरीसायनाइड आयन, $Fe(CN)_6^{---}$ तथा ट्राइ आयोडाइड आयन, I_3^-। यहाँ तक कि $Al(H_2O)_6^{+++}$ जैसे जलयोजित धातु आयन भी संकर आयन माने जाते हैं।

गुणात्मक एवं भारात्मक रासायनिक विश्लेषण एवं विविध औद्योगिक प्रक्रमों में संकर आयन अत्यन्त महत्वपूर्ण हैं। इस अध्याय में उनकी संरचना एवं उनके गुणधर्मों की विस्तार से विवेचना की गई है।

22-2 ऐमोनिया के संकर

क्यूप्रिक लवण का विलयन नीले रंग का होता है। यह नीला रंग पीत एवं लाल प्रकाश के अवशोषण एवं तद्जनित नीले प्रकाश के अधिमान्य पारगमन के कारण होता है। वह आणविक प्रजाति जो प्रकाश का अवशोषण करती है जलयोजित ताम्र आयन है जो सम्भवत: $Cu(H_2O)_4^{++}$ है। जलीय विलयन की ही भाँति क्रिस्टलीय जलयोजित क्यूप्रिक लवण नीले होते हैं, जैसे कि $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ किन्तु अजलीय $CuSO_4$ श्वेत होता है।*

जब क्यूप्रिक विलयन में सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन की कुछ बूंदें मिलाई जाती हैं तो नीला अवक्षेप बनता है। यह अवक्षेप क्यूप्रिक हाइड्रोक्साइड, $Cu(OH)_2$, का है जो आयन सान्द्रता के गुणनफल, $[Cu^{++}]\,[OH^-]^2$ और हाइड्रोक्साइड के विलेयता गुणन-फल के तुल्य हो जाने पर अवक्षिप्त होता है। (यहाँ पर आयन प्रजाति, $Cu(H_2O)_4^{++}$ के लिये, प्रथा के अनुसार Cu^{++} संकेत ही प्रयुक्त हुआ है)। अधिक सोडियम हाइ-ड्रोक्साइड डालने से आगे कोई परिवर्तन नहीं होता।

यदि सोडियम हाइड्रोक्साइड के स्थान पर ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड डालें तो $Cu(OH)_2$ का वैसा ही अवक्षेप बनता है। किन्तु अधिक ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड

*$CuSO_4 . 5H_2O$ की क्रिस्टल संरचना से प्रदर्शित होता है कि क्रिस्टल में जल के 4 अणु क्यूप्रिक आयन से भलीभाँति संलग्न हैं जबकि पाँचवाँ अणु काफी दूर है।

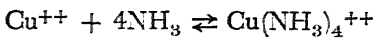
मिलाने पर यह अवक्षेप विलयित हो जाता है और एक स्वच्छ विलयन प्राप्त होता है जिसका रंग प्रारम्भिक क्यूप्रिक विलयन की अपेक्षा अधिक गहरा एवं तीव्र नीला होता है।†

अवक्षेप का विलयनीकरण न तो हाइड्रोक्साइड आयन सान्द्रता में वृद्धि के कारण हो सकता है, क्योंकि सोडियम हाइड्रोक्साइड से ऐसा नहीं होता, और न ऐमोनियम आयन के कारण ही क्योंकि ऐमोनियम लवणों से भी ऐसा नहीं होता। केवल अवियोजित NH_4OH या NH_3 शेष बच रहता है जो क्यूप्रिक आयन से संयोग कर सकता है। और यह ज्ञात भी किया गया है कि अधिक ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड डालने से जो गहरी नीली आयन प्रजाति बनती है वह **क्यूप्रिक ऐमोनिया संकर** $Cu(NH_3)_4^{++}$ की है जो जलयोजित क्यूप्रिक आयन के ही तुल्य है; अन्तर केवल इतना ही है कि इसके चार जल अणु ऐमोनिया अणुओं द्वारा प्रतिस्थापित हैं। यह संकर कभी-कभी क्यूप्रिक टेट्राऐमीन संकर के नाम से पुकारा जाता है जिसमें **ऐमीन** शब्द का अर्थ है संलग्न ऐमोनिया अणु।

इस संकर आयन के लवण ऐमोनिया विलयन में से क्रिस्टलित हो सकते हैं। सर्वश्रेष्ठ ज्ञात लवण क्यूप्रिक टेट्राऐमीन सलफेट एक-हाइड्रेट $Cu(NH_3)_4SO_4.H_2O$ है जिसका रंग विलयन की ही भाँति गहरा नीला होता है।

अधिक ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड में क्यूप्रिक हाइड्रोक्साइड अवक्षेप के विलयित होने का कारण निम्न प्रकार है :

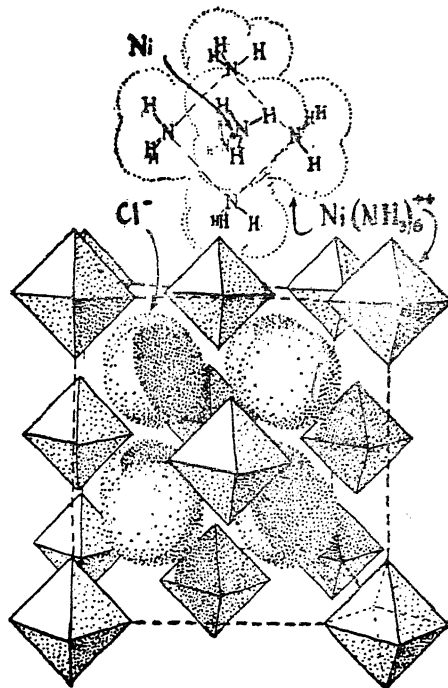
क्यूप्रिक आयन की सान्द्रता एवं हाइड्रोक्साइड आयन की सान्द्रता क्यूप्रिक हाइड्रोक्साइड के विलेयता गुणनफल के संगत मान से अधिक है, अतः क्यूप्रिक हाइड्रोक्साइड का अवक्षेप बनता है। यदि कोई ऐसी विधि होती जिससे विलयन में क्यूप्रिक हाइड्रोक्साइड के विलेयता गुणनफल के बढ़े बिना ताम्र वर्तमान रह सकता, तो अवक्षेप न आता। ऐमोनिया की उपस्थिति में ताम्र, विलयन में क्यूप्रिक आयन (अर्थात् जलयोजित क्यूप्रिक आयन) के रूप में न रहकर प्रधानतः क्यूप्रिक ऐमोनिया संकर, $Cu(NH_3)_4^{++}$, के रूप में रहता है। यह संकर जलयोजित क्यूप्रिक आयन से कहीं अधिक स्थायी होता है। क्यूप्रिक ऐमोनिया संकर बनने की अभिक्रिया निम्न प्रकार है :

$$Cu^{++} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{++}$$

समीकरण से यह देखा जा सकता है कि विलयन में ऐमोनिया डालने से साम्यावस्था दाहिनी ओर विचलित होती है और ज्यों ज्यों अधिक ऐमोनिया डाला जाता है अधिकाधिक क्यूप्रिक आयन क्यूप्रिक ऐमोनिया संकर में परिणत होते रहते हैं। जब पर्याप्त ऐमोनिया वर्तमान रहता है तो विलयन में क्यूप्रिक ऐमोनिया संकर के रूप में ताम्र की वृहत् मात्रा विद्यमान होती है और साथ ही साथ क्यूप्रिक हाइड्रोक्साइड के अवक्षिप्त होने के लिए आवश्यक सान्द्रता से क्यूप्रिक आयन की सान्द्रता कम होती है। जब क्यूप्रिक हाइड्रोक्साइड अवक्षेप के सम्पर्क में रहने वाले विलयन में ऐमोनिया डाला जाता है तो विलयन का क्यूप्रिक आयन क्यूप्रिक ऐमोनिया संकर में परिणत हो जाता है जिससे विलयन क्यूप्रिक हाइड्रोक्साइड के प्रति असंतृप्त हो जाता है। तब क्यूप्रिक हाइड्रोक्साइड अवक्षेप विलयित होने लगता है और यदि पर्याप्त ऐमोनिया वर्तमान हुआ तो यह क्रिया तब तक चालू रहती है जब तक कि अवक्षेप पूर्ण रूप से विलयित नहीं हो जाता।

किसी अल्प विलेय पदार्थ के एक आयन द्वारा संकर निर्माण होने से विलयनीकरण की यह क्रिया संकर निर्माण के कई अत्यन्त महत्वपूर्ण प्रायोगिक व्यवहारों की आधारभूमि है। ऐसे कई उदाहरण आगे चलकर इसी अध्याय में दिये गये हैं।

†रंग के वर्णन करते समय 'गहरे' से तीव्रता का बोध न होकर कान्ति का बोध होता है। गहरे नीले की प्रवृति नील की ओर होती है।

निकेल आयन वस्तुतः दो स्थायी ऐमोनिया **संकर** निर्मित करता है। जब किसी **निकेल लवण** (हरे रंग का) के विलयन में ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड विलयन की अल्प मात्रा डाली जाती है तो निकेल हाइड्रोक्साइड, $Ni(OH)_2$, का पीत-हरा अवक्षेप बनता है। अधिक ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड डालने से यह विलयित हो होकर नीला विलयन बनाता है जिसका रंग अधिक ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड डालने से हल्का नीला-बैंगनी हो जाता है।

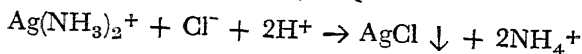
यह हल्का नीला बैंगनी संकर **निकेल हेक्साऐमीन आयन**, $Ni(NH_3)_6^{++}$, के रूप में प्रदर्शित किया गया है क्योंकि ऐसा ही रंग क्रिस्टलीय $Ni(NH_3)_6Cl_2$ तथा अन्य क्रिस्टलों में जिनमें प्रति निकेल आयन के साथ छः ऐमोनिया अणु होते हैं, देखा जाता है। एक्स किरण अध्ययनों से भी पता चला है कि इन क्रिस्टलों में अष्टफलकीय संकर वर्तमान हैं जिनमें ऐमोनिया के छः अणु निकेल आयन के चारों ओर सम-अष्टफलक के कोणों पर अवस्थित हैं। क्रिस्टलीय $Ni(NH_3)_6Cl_2$ की संरचना चित्र 22.1 में दिखाई गई है।

चित्र 22.1 क्रिस्टलीय निकेल हेक्साऐमीन क्लोराइड $Ni(NH_3)_6Cl_2$ की संरचना। इस क्रिस्टल में अष्टफलकीय निकेल हेक्सा एमीन आयन तथा क्लोराइड आयन रहते हैं।

नीला संकर सम्भवतः **निकेल टेट्राऐमीन द्विहाइड्रेट** आयन, $Ni(NH_3)_4(H_2O)^{++}$ हो। ऐमोनिया की सान्द्रता में वृद्धि करने से रंग में परिवर्तन के ध्यानपूर्वक अध्ययन करने से यह सूचित होता है कि एक एक करके ऐमोनिया अणु जुड़ते जाते हैं और $Ni(H_2O)_6^{++}$, $Ni(H_2O)_5NH_3^{++}$, $Ni(H_2O)_4(NH_3)_2^{++}$, $Ni(H_2O)_3(NH_3)_3^{++}$, $Ni(H_2O)_2(NH_3)_4^{++}$, $Ni(H_2O)(NH_3)_5^{++}$ तथा $Ni(NH_3)_6^{++}$ ये सभी संकर बनते पाये जाते हैं।

अनेक धातु आयनों के पर्याप्त स्थायी ऐमोनिया-संकर बनते हैं जिससे उनके हाइड्रोक्साइडों का विलयनीकरण हो जाता है। कुछ के नहीं बनते जैसे कि ऐल्यूमिनियम तथा लोह के। स्थायी संकरों के सूत्र आगे दिये गये हैं। इन संकरों के स्थायित्व अथवा संघटन में कोई

निश्चित क्रम परिलक्षित नहीं होता, हाँ, प्राय: एक-धनात्मक आयन दो ऐमोनिया अणुओं को; द्विधनात्मक आयन चार अणुओं को और त्रिधनात्मक छ: ऐमोनिया अणुओं को योजित करते हैं।

सिलवर ऐमोनिया संकर $Ag(NH_3)_2^+$: यह काफी स्थायी होता है और ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड अवक्षिप्त सिलवर क्लोराइड को विलयित करके सिलवर आयन की सान्द्रता, $[Ag^+]$, को AgCl के विलेयता-गुणनफल के अनुसार अवक्षेपण के लिये आवश्यक मान से कम कर देता है। सिलवर आयन का एक संतोषजनक परीक्षण क्लोराइड आयन द्वारा अवक्षेप का निर्माण होता है जो ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड में विलेय होता है। सामान्यत: ऐमोनिया-संकर अम्ल द्वारा ऐमोनियम आयन बनने के कारण अपघटित हो जाते हैं, जैसा कि निम्न अभिक्रिया से परिलक्षित होता है :—

$$Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + 2H^+ \rightarrow AgCl \downarrow + 2NH_4^+$$

स्थायी ऐमोनिया संकर

$Cu(NH_3)_2^+$	$Cu(NH_3)_4^{++}$	$Co(NH_3)_6^{+++}$
$Ag(NH_3)_2^+$	$Zn(NH_3)_4^{++}$	$Cr(NH_3)_6^{+++}$
$Au(NH_3)_2^+$	$Cd(NH_3)_4^{++}$	
	$Hg(NH_3)_2^{++}$	
	$Hg(NH_3)_4^{++}$	
	$Ni(NH_3)_4^{++}$	
	$Ni(NH_3)_6^{++}$	
	$Co(NH_3)_6^{++}$	

टिप्पणी 1. कोबाल्टस ऐमोनिया आयन वायु में सरलतापूर्वक कोबाल्टिक ऐमोनिया आयन में आक्सीकृत हो जाता है।

2. क्रोमिक ऐमोनिया आयन मन्द गति से ही निर्मित होता है और गरम करने पर अपघटित होकर क्रोमियम हाइड्रोक्साइड का अवक्षेप प्रदान करता है।

22–3 सायनाइड संकर

संकर आयनों का दूसरा महत्वपूर्ण वर्ग वह है जो धातु आयनों द्वारा सायनाइड आयन के साथ बनते हैं। सामान्य सायनाइड संकर निम्न प्रकार हैं :

सायनाइड संकर

$Cu(CN)_2^-$	$Zn(CN)_4^{--}$	$Fe(CN)_6^{---}$
$Ag(CN)_2^-$	$Cd(CN)_4^{--}$	$Co(CN)_6^{---}$
$Au(CN)_2^-$	$Hg(CN)_4^{--}$	
	$Mn(CN)_6^{----}$	
	$Fe(CN)_6^{----}$	
	$Co(CN)_6^{----}$	$Au(CN)_4^-$

इनमें से कुछ संकर अत्यन्त स्थायी हैं—उदाहरणार्थ, **अरजेण्टोसायनाइड** आयन $Ag(CN)_2^-$, इतना स्थायी है कि आयोडाइड आयन डालने से सिलवर आयोडाइड का अवक्षेप

नहीं प्राप्त होता, भले ही सिलवर आयोडाइड का विलेयता गुणनफल काफी न्यून क्यों न हो। **फेरोसायनाइड आयन**, $Fe(CN)_6^{----}$, **फेरीसायनाइड आयन**, $Fe(CN)_6^{---}$ तथा **कोबाल्टीसायनाइड आयन**, $Co(CN)_6^{---}$ इतने स्थायी होते हैं कि सान्द्र अम्ल द्वारा भी अपघटित नहीं होते। शेष सान्द्र अम्ल द्वारा अपघटित होकर हाइड्रोसायनिक अम्ल, HCN, उत्पन्न करते हैं।

फेरोसायनाइड संकर के स्थायित्व का एक दृष्टान्त पोटैसियम फेरोसायनाइड, $K_4Fe(CN)_6$, बनाने की एक पुरानी विधि से प्राप्त होता है जिसमें पोटैसियम हाइड्रोक्साइड एवं लोह छीलन को नाइट्रोजनीय कार्बनिक पदार्थ (यथा सूखे रक्त तथा चमड़े) के साथ गरम किया जाता था।

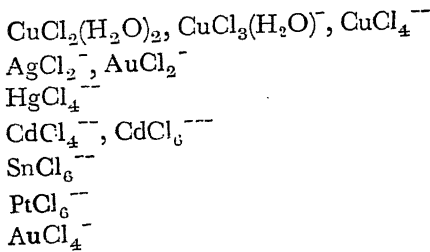
कोबाल्टस ऐमोनिया संकर की भाँति **कोबाल्टोसायनाइड आयन**, $Co(CN)_6^{----}$ भी एक प्रबल अपचायक है। यह जल को अपघटित करके हाइड्रोजन मुक्त कर सकता है एवं स्वयं कोबाल्टीसायनाइड आयन में परिणत हो जाता है।

सायनाइड विलयनों का उपयोग स्वर्ण, रजत, जिंक, कैडमियम तथा अन्य धातुओं के **विद्युत्लेपन** में किया जाता है। इन विलयनों में असंकरित धातु आयनों की सान्द्रता अत्यन्त न्यून होती है जिसके कारण समान, सूक्ष्म कणमय निक्षेप बनता है। अन्य संकर-निर्मायक ऋणआयन (टार्टरेट, सिट्रेट, क्लोराइड, हाइड्रोक्साइड) भी लेप-विलयनों में प्रयुक्त होते हैं।

22-4 संकर हैलोजेनाइड तथा अन्य संकर आयन

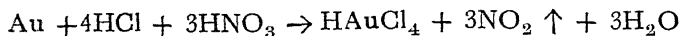
प्रायः सभी ऋणआयन धातु-आयनों के साथ संकर निर्माण कर सकते हैं। अतः स्टैनिक क्लोराइड, $SnCl_4$, क्लोराइड आयन के साथ स्थायी हेक्साक्लोरोस्टैनेट आयन, $SnCl_6^{--}$ बनाता है जो धनायनों के साथ लवणों की एक विस्तीर्ण श्रृंखला के रूप में क्रिस्टलित होता रहता है। ऐसे विभिन्न संकरों की विवेचना नीचे दी गई है :—

क्लोराइड संकर : अनेक क्लोराइड संकर ज्ञात हैं। इनमें से प्रमुख इस प्रकार हैं :—

$CuCl_2(H_2O)_2$, $CuCl_3(H_2O)^-$, $CuCl_4^{--}$
$AgCl_2^-$, $AuCl_2^-$
$HgCl_4^{--}$
$CdCl_4^{--}$, $CdCl_6^{---}$
$SnCl_6^{--}$
$PtCl_6^{--}$
$AuCl_4^-$

क्यूप्रिक क्लोराइड संकरों को सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में उनके हरे रंग से पहिचाना जा सकता है। $CuCl_2.H_2O$ क्रिस्टल चमकीला हरा होता है। एक्स-किरण अध्ययनों के द्वारा यह दिखाया जा चुका है कि इसमें $CuCl_2(H_2O)_x$ संकर अणु होता है। $CuCl_3(H_2O)^-$ आयन को सामान्यतः $CuCl_3^-$ के रूप में लिखा जाता है। बहुत कुछ सम्भव है कि प्रदर्शित जल अणु इसमें उपस्थित रहता हो और बहुत सम्भव है कि वास्तव में $Cu(H_2O]_3Cl^+$ आयन भी विलयन में वर्तमान हो।

टेट्राक्लोरोऑरेट आयन, $AuCl_4^-$, के स्थायी होने के कारण केवल ऐक्वा-रेजिया, जो नाइट्रिक अम्ल तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का मिश्रण है, स्वर्ण को विलयित कर

सकता है जबकि इन पृथक् पृथक् अम्लों में यह विशेष रूप से विलयित नहीं होता। नाइट्रिक अम्ल आक्सीकारक का काम करता है जिससे स्वर्ण त्रिधनात्मक दशा में आक्सीकृत हो जाता है और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा प्रदत्त क्लोराइड आयन इस क्रिया को ऑरिक आयन के साथ संयोग करके स्थायी संकर बनाकर आगे बढ़ाते हैं :

$$Au + 4HCl + 3HNO_3 \rightarrow HAuCl_4 + 3NO_2 \uparrow + 3H_2O$$

इसी प्रकार ऐक्वारेजिया में प्लैटिनम के विलयनीकरण द्वारा हेक्साक्लोरोप्लैटिनेट आयन, $PtCl_6^{--}$, बनते हैं।

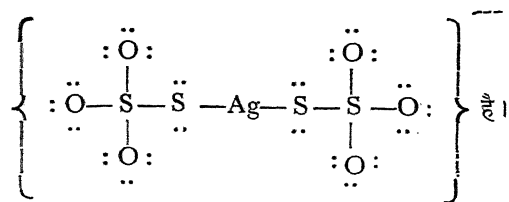
अन्य हैलोजेनाइड संकर : ब्रोमाइड तथा आयोडाइड संकर क्लोराइड संकरों से घनिष्टतापूर्वक साम्य रखते हैं और सामान्यतः उनके सूत्र भी वैसे ही हैं। अन्य हैलोजेनाइड आयनों की अपेक्षा संकर निर्माण करने में फ्लुओराइड आयन अधिक प्रभावशाली है। इसके संकरों के उदाहरण हैं :

टेट्राफ्लुओरोबोरेट आयन, BF_4^-
हेक्साफ्लुओरोसिलिकेट आयन, SiF_6^{--}
हेक्साफ्लुओरोऐल्युमिनेट आयन, AlF_6^{---}
तथा फेरिक हेक्साफ्लुओराइड आयन, FeF_6^{---}

ट्राइआयोडाइड आयन, I_3^-, का निर्माण आयोडीन को किसी आयोडाइड विलयन में विलयित करके किया जाता है। इसी प्रकार के अन्य संकर विद्यमान हैं, जिनमें डाइब्रोमोआयोडाइड आयन, IBr_2^- तथा डाइक्लोरोआयोडाइड आयन, ICl_2^-, भी सम्मिलित हैं।

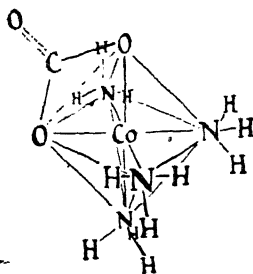
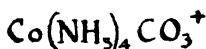
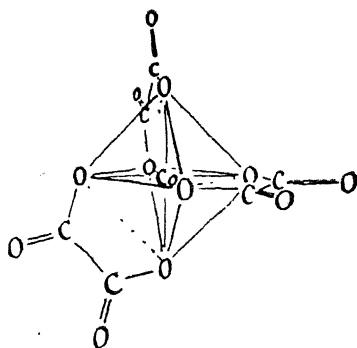
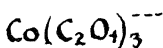
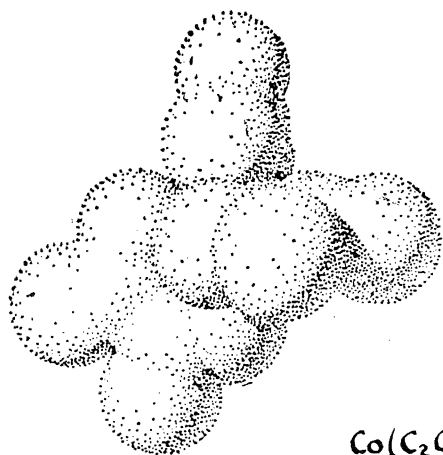
थायोसल्फेट, नाइट्राइट इत्यादि के साथ संकर

थायोसल्फेट आयन, $S_2O_3^{--}$, तथा सिलवर आयन के द्वारा एक उपयोगी संकर निर्मित होता है। इसका सूत्र $Ag(S_2O_3)_2^{---}$ है और इसकी संरचना :—

$$\left\{\begin{array}{ccccccccc} & :\ddot{O}: & & & & & :\ddot{O}: & \\ & | & & & & & | & \\ :\ddot{\underset{..}{O}}- & S & -\ddot{\underset{..}{S}}- & Ag & -\ddot{\underset{..}{S}}- & & S & -\ddot{\underset{..}{O}}: \\ & | & & & & & | & \\ & :\underset{..}{O}: & & & & & :\underset{..}{O}: & \end{array}\right\}^{---}$$ है।

यह संकर आयन इतना स्थायी है कि सिलवर क्लोराइड तथा ब्रोमाइड को थायोसल्फेट विलयनों में विलेय बना देता है। यही कारण है कि सोडियम थायोसल्फेट विलयन (हाइपो) का प्रयोग फोटोग्राफीय फिल्म या पत्र में से अनपचित सिलवर हैलाइड को, विकसन क्रिया के पश्चात् विलयित करने के लिये प्रयुक्त किया जाता है अन्यथा यदि सिलवर हैलाइड को उसी प्रकार पायस में रहने दिया जाय तो कालान्तर में प्रकाश के दीर्घ अनुप्रभाव से काला पड़ जाता है।

नाइट्राइट संकरों में से कोबाल्टिक आयन का जटिल, $Co(NO_2)_6^{---}$ जिसे **कोबाल्टी-नाइट्राइट आयन** या हेक्सानाइट्राइटो कोबाल्टिक आयन कहते हैं काफी प्रसिद्ध है। पोटैसियम कोबाल्टीनाइट्राइट, $K_3Co(NO_2)_6$, सबसे कम विलेय पोटैसियम लवण है और सोडियम

कोबाल्टीनाइट्राइट अभिकर्मक द्वारा इसका अवक्षेपण पोटैसियम आयन के परीक्षण के लिये किया जाता है।

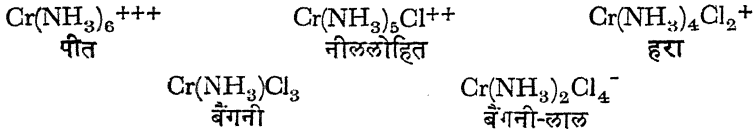
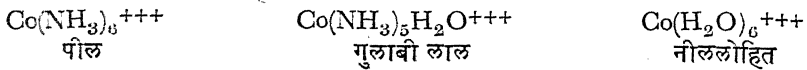
फेरिक आयन तथा थायोसायनेट आयन संयोग करके गहरे लाल रंग का पदार्थ बनाते हैं। यह अभिक्रिया फेरिक आयन के परीक्षण के लिये प्रयुक्त होती है। यह लाल रंग अनेक संकरों के कारण हो सकता है जो $Fe(H_2O)_5NCS^{++}$ से $Fe(NCS)_6^{---}$ तक की परिधि के हो सकते हैं। ऐज़ाइड आयन NNN^- भी फेरिक आयन के साथ ऐसा ही रंग देता है।

चित्र 22.2 कोबाल्टिक ट्राइआक्सैलेट आयन, $Co(C_2O_4)_3^{--}$ तथा कोबाल्टिक टेट्राएमीन कार्बोनेट आयन, $Co(NH_3)_4CO_3^+$ की संरचनायें। प्रत्येक आक्सैलेट समूह अथवा कार्बोनेट समूह के दो आक्सिजन परमाणु कोबाल्ट से बंधे रहते हैं और अष्टफलक के छः कोनों में से दो में स्थित रहते हैं। इन कोनों को उभयनिष्ट होना चाहिए और अष्टफलक की एक भुज द्वारा ही रहना चाहिए।

क्रोमिक एवं कोबाल्टिक संकर : त्रिघनात्मक क्रोमियम एवं कोबाल्ट सायनाइड आयन, नाइट्राइट आयन, क्लोराइड आयन, सल्फेट आयन, आक्सैलेट आयन, जल, ऐमोनिया, तथा अनेक अन्य आयनों एवं अणुओं के **साथ** एक बड़ी संख्या में संकर निर्माण करते हैं जिनके रंगों में काफी अन्तर होता है किन्तु संगत क्रोमिक तथा कोबाल्टिक संकरों में इनका रंग प्रायः एक-सा होता है। इनमें से अधिकांश संकर स्थायी हैं और मन्द गति से बनते तथा अपघटित होते हैं। इनमें से प्रमुख निम्न श्रेणियों के सदस्य हैं :

$Cr(NH_3)_6^{+++}$ पीत — $Cr(NH_3)_5Cl^{++}$ नीललोहित — $Cr(NH_3)_4Cl_2^{+}$ हरा

$Cr(NH_3)Cl_3$ बैंगनी — $Cr(NH_3)_2Cl_4^{-}$ बैंगनी-लाल

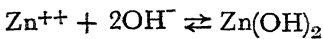
तथा

$Co(NH_3)_6^{+++}$ पील — $Co(NH_3)_5H_2O^{+++}$ गुलाबी लाल — $Co(H_2O)_6^{+++}$ नीललोहित

आक्सैलेट आयन, $C_2O_4^{-}$ अथवा कार्बोनेट आयन, CO_3^{--} जैसा कोई समूह अष्टफलकीय संकर में छह उपसंयोजकता स्थानों में से दो को भर लेता है। ऐसे उदाहरण $Co(NH_3)_4CO_3^{+}$ तथा $Cr(C_2O_4)_3^{---}$ के हैं। इन संकरों की संरचनायें चित्र 22.2 में प्रदर्शित की गई हैं।

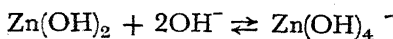
कभी-कभी क्रोमिक विलयनों में चकरा देने वाले जो रंग-परिवर्तन देखे जाते हैं वे इन्हीं संकरों की अभिक्रियाओं के कारण हैं। जिन विलयनों में क्रोमिक आयन, $Cr(H_2O)_6^{+++}$ होते हैं वे नीललोहित रंग के होते हैं; और गरम करने पर $Cr(H_2O)_4Cl_2^{+}$ तथा $Cr(H_2O)_5SO_4^{-}$ जैसे संकरों के निर्माण से हरे हो जाते हैं। कमरे के ताप पर ये हरे संकर मन्द गति से अपघटित होकर पुनः नीललोहित विलयन उत्पन्न करते हैं।

22-5 हाइड्रोक्साइड संकर

यदि जिंक आयन से युक्त विलयन में सोडियम हाइड्रोक्साइड मिलाया जाय तो जिंक हाइड्रोक्साइड का अवक्षेप बनता है :—

$$Zn^{++} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2$$

यह हाइड्रोक्साइड अवक्षेप अम्ल में विलेय है **और क्षार में भी विलेय है।** अधिक सोडियम हाइड्रोक्साइड मिलाने पर यह अवक्षेप पुनः विलयन में परिवर्तित हो जाता है। यह प्रक्रम लगभग 0.1M से 1M हाइड्रोजन आयन सान्द्रता पर घटित होता है।

इस घटना की व्याख्या करने के लिये हम संकर आयन निर्माण की अभिधारणा कर सकते हैं यदि हम यह स्मरण रखें कि ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड में क्यूप्रिक हाइड्रोक्साइड तथा निकेल हाइड्रोक्साइड की विलेयता ऐमोनिया-संकरों के निर्माण के कारण होती है। वास्तव में यही व्याख्या है भी। जो संकर आयन निर्मित होता है वह **जिंकेट आयन** $Zn(OH)_4^{--}$ है। इसके बनने की अभिक्रिया निम्नवत् है :—

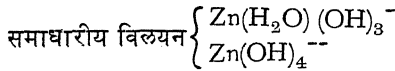
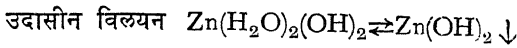
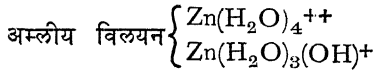
$$Zn(OH)_2 + 2OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{-}$$

यह आयन जिंक के अन्य संकरों के बिलकुल समान है, जैसे कि $Zn(H_2O)_4^{++}$, $Zn(NH_3)_4^{++}$ तथा $Zn(CN)_4^{++}$ जिसमें जल, या ऐमोनिया अणुओं अथवा सायनाइड

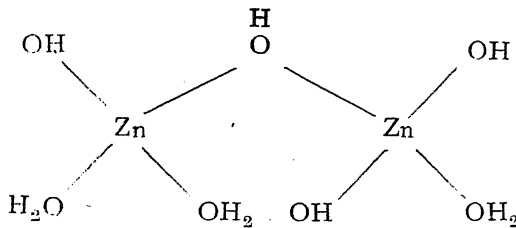
आयनों के स्थान में हाइड्रोक्साइड आयन होते हैं। $Zn(H_2O)(OH)_3^-$ आयन भी कुछ मात्रा में बनता है।

यह स्मरण रखते हुये कि जिंक लवणों के जल अपघटन द्वारा $Zn(H_2O)_3OH^+$ धनायन उत्पन्न होता है, विभिन्न पी-एच के जिंक विलयनों में जो आणविक प्रजातियाँ देखी जाती हैं वे निम्न हैं।

अम्लीय विलयन $\begin{cases} Zn(H_2O)_4^{++} \\ Zn(H_2O)_3(OH)^+ \end{cases}$

उदासीन विलयन $Zn(H_2O)_2(OH)_2 \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \downarrow$

समाधारीय विलयन $\begin{cases} Zn(H_2O)(OH)_3^- \\ Zn(OH)_4^{--} \end{cases}$

चतुः जलयोजित जिंक आयन के चार जल अणुओं में से किसी में से एक प्रोटान के विलग हो जाने से प्रत्येक संकर अपने बाद वाले संकर में परिवर्तित हो जाता है। जिंक हाइड्रोक्साइड का अवक्षेप उदासीन संकर $Zn(H_2O)_2(OH)_2$ में से जल की हानि के द्वारा निर्मित होता है।

$Zn(OH)_2$ अवक्षेप, संकरों के सामान्य व्यंजक ZnX_4 से पृथक् सूत्र रखने पर भी संकरों की प्रणाली में ठीक बैठ जाता है। $Zn(H_2O)_2(OH)_2$ के दो अणु जल के एक अणु की हानि करके संयोग करने पर वृहत्तर संकर बना सकते हैं :

इस जटिल, $Zn_2(H_2O)_3(OH)_4$, में प्रत्येक जिंक आयन चार आक्सिजन परमाणुओं (OH_2 या H_2O के) द्वारा ठीक उसी प्रकार घिरा हुआ है जैसे कि जलयोजित जिंक धनायन में या जिंकेट ऋणआयन में। लिगैण्डता में ह्रास आये बिना जल की यह हानि हाइड्रोक्साइड के एक आक्सिजन परमाणु द्वारा दोहरा कार्य सम्पन्न होने के कारण ही सम्भव है क्योंकि यह दोनों जिंक आयनों के लिये उपसंयोजकता चतुष्फलक का कार्य करता है। इस प्रक्रम को चालू रखने पर सभी चतुष्फलक एक अनन्त ढाँचे में शृंखलित किये जा सकते हैं, जिसमें प्रत्येक चतुष्फलक के कारण अन्य चार चतुष्फलकों के साथ सहचरित हैं। यही $Zn(OH)_2$ अवक्षेप की संरचना है।

उभयधर्मी हाइड्रोक्साइड : कोई भी हाइड्रोक्साइड, जैसे कि जिंक हाइड्रोक्साइड, जो अम्लों के साथ लवण बनाता है और क्षारों के भी साथ बनाता है वह **उभयधर्मी हाइड्रोक्साइड** कहलाता है। किसी धातु-हाइड्रोक्साइड के उभयधर्मी गुणधर्मों का निश्चयन धातु के हाइड्रोक्साइड संकर के स्थायित्व द्वारा होता है।

प्रमुख सामान्य उभयधर्मी हाइड्रोक्साइड तथा उनके ऋणआयन निम्न प्रकार हैं :

$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_4^{--}$	जिंकेट आयन
$Al(OH)_3$	$Al(OH)_4^-$	ऐल्यूमिनेट आयन
$Cr(OH)_3$	$Cr(OH)_4^-$	क्रोमाइट आयन
$Pb(OH)_2$	$Pb(OH)_3^-$	प्लम्बाइट आयन
$Sn(OH)_2$	$Sn(OH)_3^-$	स्टैनाइट आयन

इनके अतिरिक्त निम्न हाइड्रोक्साइडों में अम्लीय गुणधर्म देखे जाते हैं क्योंकि वे हाइड्रोक्साइड आयन के साथ संयोग करके संकर ऋणआयन बनाते हैं :

$Sn(OH)_4$	$Sn(OH)_6^{--}$	स्टैनेट आयन
$As(OH)_3$	$As(OH)_4^-$	आर्सेनाइट आयन
$As(OH)_5$	AsO_4^{---}	आर्सेनेट आयन
$Sb(OH)_3$	$Sb(OH)^-_4$	ऐंटीमोनाइट आयन
$Sb(OH)_5$	$Sb(OH)_6^-$	ऐंटीमोनेट आयन

आर्सेनेट तथा सम्भवतः आर्सेनाइट आयनों को छोड़कर सभी ऋणआयन हाइड्रोक्साइड संकर हैं।

द्वितीय श्रेणी के ये हाइड्रोक्साइड, अम्लीय गुणधर्मों के होने पर भी, ठीक-ठीक उभयधर्मी नहीं कहे जाते; क्योंकि इनमें समाधारीय गुणधर्म नहीं होते। सामान्य रूप से ये हाइड्रोक्साइड सान्द्र अम्लों के साथ संयोग नहीं करते। किन्तु केवल ऋणआयनों की उपस्थिति में, जिसके साथ ये संकर बना सकते हैं अम्ल में विलयित हो जाते हैं जैसे कि क्लोराइड आयन की उपस्थिति में क्लोरोस्टैनेट आयन, $SnCl_4^{--}$ बनता है।

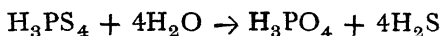
ऊपर के तालिकाबद्ध हाइड्रोक्साइड काफी मात्रा में हाइड्रोक्साइड संकर ऋणआयन बनाते हैं जिससे वे साधारणतः सान्द्र क्षार में विलयित हो जाते हैं। अन्य सामान्य हाइड्रोक्साइडों में क्षीणतर अम्लीय गुणधर्म होते हैं—जैसे कि $Cu(OH)_2$ तथा $Co(OH)_2$ अत्यन्त सान्द्र क्षार में अत्यल्प विलेय हैं और $Cd(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$ तथा $Ni(OH)_2$ पूर्णरूप से अविलेय हैं। सोडियम हाइड्रोक्साइड के द्वारा Fe^{+++}, Mn^{++}, Co^{++} तथा Ni^{++} से Al^{+++}, Cr^{+++} तथा Zn^{++} के पृथक्करण की सामान्य वैश्लेषिक विधि इन्हीं तथ्यों पर आधारित है।

22-6 सल्फाइड संकर

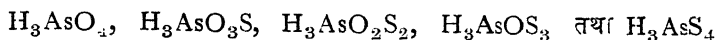
तत्वों की आवर्त सारिणी में आक्सिजन के बिल्कुल नीचे स्थान ग्रहण करने वाले तत्व, गंधक, में अनेक गुणधर्म इसी के समान पाये जाते हैं। इनमें से एक गुणधर्म अन्य परमाणु के साथ संयोग करके संकर बनाने का है। अनेक तत्वों के सल्फो-अम्ल (थायो-अम्ल) आक्सिजन अम्लों के समान होते हैं। उदाहरण के रूप में सल्फो फास्फोरिक अम्ल, H_3PS_4

† जलीय विलयनों में किसी आयन के जलयोजन की मात्रा निश्चित करना कठिन होने के कारण रसायनज्ञ इन सूत्रों को धीरे-धीरे ग्रहण करते रहे। इनके पुराने सूत्र ZnO_2^{--}, AlO_2^- आदि हैं। यह सम्भव है कि प्लम्बाइट एवं स्टैनाइट आयनों में अंकित हाइड्रोक्साइड समूहों से अधिक समूह हों।

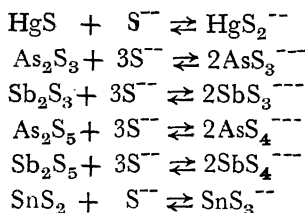
को लिया जा सकता है जिसका जिसका सूत्र फास्फोरिक अम्ल, H_3PO_4, के सूत्र के बिल्कुल संगत है। यह सलफो-अम्ल अधिक महत्व का नहीं है। यह अस्थायी है और जल में फास्फोरिक अम्ल तथा हाइड्रोजेन सल्फाइड में जलअपघटित होता है :

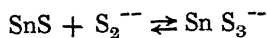
$$H_3PS_4 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 4H_2S$$

किन्तु अन्य सल्फो-अम्ल, यथा सल्फआर्सेनिक अम्ल, H_3AsS_4, स्थायी होते हैं और वैश्लेषिक रसायन एवं रासायनिक उद्योग में काम आते हैं।

निम्न समस्त आर्सेनिक अम्ल विदित हैं :—

H_3AsO_4, H_3AsO_3S, $H_3AsO_2S_2$, H_3AsOS_3 तथा H_3AsS_4

पाँच संकर ऋणआयनों, AsO_4^{---}, AsO_3S^{---}; $AsO_2S_2^{---}$, $AsOS_3^{---}$ तथा AsS_4^{---} की संरचना समान है—एक आर्सेनिक परमाणु के चारों ओर चतुष्फलकीय विधि से आक्सिजन या सल्फर के अन्य चार अणु रहते हैं।

कुछ धातु सल्फाइड सोडियम सल्फाइड या ऐमोनियम सल्फाइड विलयनों में संकर सल्फो-ऋणआयन निर्मित होने के कारण विलेय हैं। इस वर्ग के प्रमुख सदस्य हैं; HgS, As_2S_3, Sb_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_5 तथा SnS_2 जो सल्फाइड आयन के साथ निम्न प्रकार से अभिक्रिया करते हैं :

$$HgS + S^{--} \rightleftharpoons HgS_2^{--}$$
$$As_2S_3 + 3S^{--} \rightleftharpoons 2AsS_3^{---}$$
$$Sb_2S_3 + 3S^{--} \rightleftharpoons 2SbS_3^{---}$$
$$As_2S_5 + 3S^{--} \rightleftharpoons 2AsS_4^{---}$$
$$Sb_2S_5 + 3S^{--} \rightleftharpoons 2SbS_4^{---}$$
$$SnS_2 + S^{--} \rightleftharpoons SnS_3^{--}$$

मरक्यूरिक सल्फाइड, सोडियम सल्फाइड तथा सोडियम हाइड्रोक्साइड के विलयनों में विलेय है क्योंकि सल्फाइड का जलअपघटन रुक जाता है जिससे सल्फाइड आयन की सान्द्रता कम हो जाती है। किन्तु ऐमोनियम सल्फाइड और ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड के विलयन में अविलेय है, क्योंकि इसमें सल्फाइड आयन की सान्द्रता कम होती है। तालिका में दिये गये अन्य सल्फाइड दोनों विलयनों में विलेय हैं। CuS, Ag_2S, Bi_2S_3, CdS, PbS, ZnS CoS, NiS, FeS, MnS तथा SnS सल्फाइड विलयनों में विलेय नहीं हैं किन्तु इनमें से अधिकांश Na_2S या K_2S के साथ संगलित करने पर संकर सल्फाइड बनाते हैं। यद्यपि SnS_2, Na_2S अथवा $(NH_4)_2S$ विलयन में विलेय नहीं हैं किन्तु यह उन विलयनों में जिनमें सल्फाइड तथा द्विसल्फाइड Na_2S_2 अथवा $(NH_4)_2S_2$ अथवा सल्फाइड और परऑक्साइड दोनों वर्तमान रहते हैं, विलयित हो जाता है। द्विसल्फाइड आयन, S^{--} अथवा परऑक्साइड टिन (वंग) को स्टैनिक स्तर तक आक्सीकृत कर देते हैं। तब सल्फो-स्टैनेट आयन बनता है :—

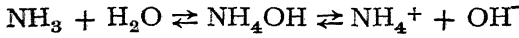
$$SnS + S_2^{--} \rightleftharpoons Sn\,S_3^{--}$$

गुणात्मक विश्लेषण की अनेक विधियों में Na_2S—Na_2S_2 विलयन से अभिकृत करके ताम्र समूह के सल्फाइडों (PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS) को टिन (वंग) समूह के सल्फाइडों (HgS, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2) से पृथक् करते हैं क्योंकि इस विलयन में केवल टिन-समूह के सल्फाइड विलयित होते हैं।

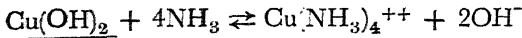
22-7 संकर निर्माण की मात्रात्मक विवेचना

पूर्ववर्ती अध्यायों में वर्णित रासायनिक साम्यावस्था के मात्रात्मक सिद्धान्त को संकरों के निर्माण सम्बन्धी प्रश्नों में प्रत्यक्षतः व्यवहृत किया जा सकता है। निम्न अनुच्छेदों में ऐसी कतिपय विधियों को उदाहरणस्वरूप दिया जा रहा है :

उदाहरण 1 : क्यूप्रिक विलयन में ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड तब तक मिलाया गया जब तक कि अवक्षेप नहीं बन गया। इसके पश्चात् भी उसे अवक्षेप के कुछ अंश के विलयित हो जाने पर नीले रंग के विलयन प्राप्त होने तक मिलाया गया। यदि अब इस विलयन में एमोनियम क्लोराइड विलयित कर दिया जाय तो इसका प्रभाव क्या होगा ?

हल : क्षीण समाधार NH_4OH अंशतः आयनित होता है और विलयित ऐमोनिया के साथ साम्यावस्था में रहता है :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

अब ऐमोनियम क्लोराइड मिलाने से $[NH_4^+]$ बढ़ जायगा जिसके कारण साम्यावस्था बाईं ओर विचलित होगी जिससे अधिक NH_3 उत्पन्न होगा और हाइड्रोक्साइड आयन सान्द्रता घट जावेगी। $Cu(OH)_2$ अवक्षेप विलयन के साथ निम्न अभिक्रिया के अनुसार साम्यावस्था को प्राप्त होगा :

$$\underline{Cu(OH)_2} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{++} + 2OH^-$$

विलयन में NH_4Cl मिलाने से $[NH_3]$ में वृद्धि एवं $[OH^-]$ में ह्रास, इन दोनों कारणों से यह अभिक्रिया दाहिनी ओर अग्रसर होगी, अतः अधिकाधिक अवक्षेप विलयित होगा।

उदाहरण 2 : यदि 1 मिली० $1F$ $AgNO_3$ को 100 मिली० विलयन के साथ, जो CN^- के प्रति 1 M तथा Cl^- के प्रति 1 M है, मिलाया जाय तो क्या $AgCl$ का अवक्षेप बनेगा? $AgCl$ का विलेयता गुणनफल 1×10^{-10} है और $Ag(CN)_2^-$ संकर निर्मित होने का स्थिरांक

$$\frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = 1 \times 10^{-21}$$ है।

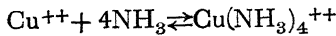
हल : जब $[CN^-]=1$ तो $[Ag^+]/[Ag(CN)_2^-]$ अनुपात का मान 1×10^{-21} है अतः यदि मिलाये गये समस्त सिलवर आयन विलयन रूप में रहें तो $[Ag(CN)_2^-]$ का मान 10^{-2} होगा (क्योंकि केवल सूक्ष्म मात्रा के अतिरिक्त समस्त सिलवर (रजत) इस संकर के रूप में होगा) और $[Ag^+]$ का मान $=10^{-2} \times 10^{-21} = 10^{-23}$ होगा। यदि $[Ag^+] = 10^{-23}$ तथा $[Cl^-]=1$ हो तो $[Ag^+][Cl^-]$ गुणनफल 10^{-23} के बराबर होगा। यह मान विलेयता मान से जो 10^{-10} है, बहुत कम है जिसके कारण विलयन $AgCl$ के प्रति संतृप्त होने से कोसों दूर है और इसीलिये कोई अवक्षेप नहीं बनेगा।

सारणी 22-1

धातु आयनों के संकरों में 50% परिवर्तन के लिये ऐमोनिया की सान्द्रतायें

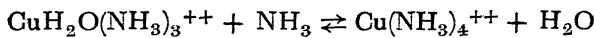
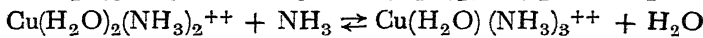
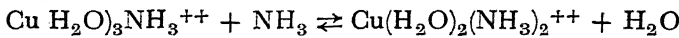
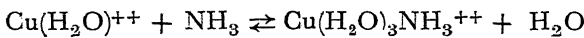
धातु आयन	संकर आयन	ऐमोनिया सान्द्रता
Cu^{+}	$Cu(NH_3)_2^{+}$	5×10^{-6}
Ag^{+}	$Ag(NH_3)_2^{+}$	2×10^{-4}
Zn^{++}	$Zn(NH_3)_4^{++}$	5×10^{-3}
Cd^{++}	$Cd(NH_3)_4^{++}$	5×10^{-2}
	$Cd(NH_3)_6^{++}$	10
Hg^{++}	$Hg(NH_3)_2^{++}$	2×10^{-9}
	$Hg(NH_3)_4^{++}$	2×10^{-1}
Cu^{++}	$Cu(NH_3)_4^{++}$	5×10^{-4}
Ni^{++}	$Ni(NH_3)_4^{++}$	5×10^{-2}
	$Ni(NH_3)_6^{++}$	5×10^{-1}
Co^{++}	$Co(NH_3)_6^{++}$	1×10^{-1}
Co^{+++}	$Co(NH_3)_6^{+++}$	1×10^{-6}

सारणी 22.1 तथा सारणी 22.2 में कुछ संकरों के निर्माण की अभिक्रियाओं के साम्यावस्था स्थिरांकों अथवा समतुल्य स्थिरांकों के मान दिये हुये हैं। परिकलना करते समय साम्यावस्था स्थिरांकों के इन मानों को सतर्कता के साथ काम में लाना चाहिये । जैसे कि

$$Cu^{++} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{++}$$

अभिक्रिया के लिये हम साम्यावस्था स्थिरांक

$$K = \frac{[Cu(NH_3)_4^{++}]}{[Cu^{++}][NH_3]^4}$$

लिखेंगे और यह आशा करेंगे कि $[Cu(NH_3)_4^{++}]/[Cu^{++}]$ सान्द्रता-अनुपात ऐमोनिया सान्द्रता के चतुर्थ घातांक के अनुसार परिवर्तित होगा। यह सच है किन्तु इस अभिक्रिया के इससे भी जटिल होने कारण यह सन्निकटीकरण-मात्र होगा। वास्तविकता तो यह है कि ऐमोनिया अणु एक-एक करके ताम्र आयन से संलग्न होते रहते हैं (जल अणुओं को प्रतिस्थापित करके) अतः यथार्थ व्याख्या के लिये हमें चार क्रमागत साम्यावस्थाओं पर विचार करना होगा :—

$$Cu(H_2O)^{++} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(H_2O)_3NH_3^{++} + H_2O$$
$$Cu\ H_2O)_3NH_3^{++} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(H_2O)_2(NH_3)_2^{++} + H_2O$$
$$Cu(H_2O)_2(NH_3)_2^{++} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(H_2O)(NH_3)_3^{++} + H_2O$$
$$CuH_2O(NH_3)_3^{++} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{++} + H_2O$$

इन माध्यमिक संकरों की उपस्थिति के फलस्वरूप अन्तिम अभिक्रियाफल का निर्माण आशा के प्रतिकूल सान्द्रता के विस्तृत परास तक होता रहता है। यदि संकर निर्माण एक ही चरण में हो तो 1 से 99% परिवर्तन होने के लिये $[NH_3]$ में केवल 10 गुनी वृद्धि की आवश्यकता होगी किन्तु प्रयोग द्वारा यह ज्ञात हुआ कि इस परिवर्तन को लाने के लिये, जिसका

अनुगमन रंग-परिवर्तन द्वारा किया जाता है, ऐमोनिया सान्द्रता को 10,000 गुना बढ़ाना पड़ता है।

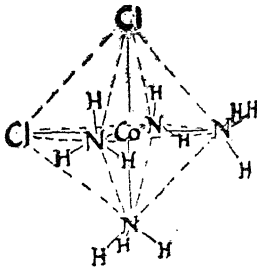
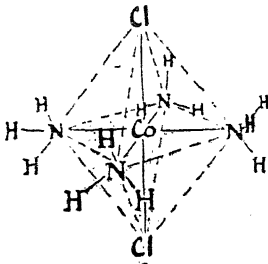
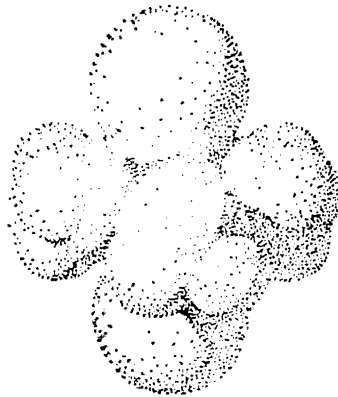
सारणी 22-2

घातु आयनों के संकरों में 50% परिवर्तन के समय आयन सान्द्रतायें

घातु आयन	संकर आयन	आयन सान्द्रता
Cu^+	$Cu(CN)_2^-$	1×10^{-8}
	$CuCl_2^-$	4×10^{-3}
Ag^+	$Ag(CN)_2^-$	3×10^{11}
	$AgCl_2^-$	3×10^{-3}
	$Ag(NO_2)_2^-$	4×10^{-2}
	$Ag(S_2O_3)_2^{---}$	3×10^{7}
Zn^{++}	$Zn(CN)_4^{--}$	1×10^{-4}
Cd^{++}	$Cd(CN)_4^{--}$	6×10^{-5}
	CdI_4^{--}	3×10^{-2}
Hg^{++}	$Hg(CN)_4^{--}$	5×10^{-11}
	$HgCl_4^{--}$	9×10^{-5}
	$HgBr_4^{--}$	4×10^{-6}
	HgI_4^{--}	1×10^{-8}
	$Hg(SCN)_4^{--}$	3×10^{-6}

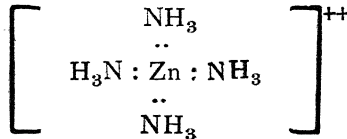
22-8 संकरों का संरचनात्मक रसायन

वर्तमान शताब्दी के प्रारम्भ होने के कुछ ही वर्ष बाद स्विटजरलैंड के रसायनज्ञ ए० वर्नर ने K_2SnCl_6, $Co(NH_3)_6I_3$ इत्यादि जैसे यौगिकों के अस्तित्व एवं उनके गुणधर्मों की व्याख्या करने के दृष्टिकोण से एक केन्द्रीय आयन के चारों ओर निश्चित ज्यामितीय व्यवस्था में आयनों या समूहों के उपसंयोजकता की विचारधारा का अन्वेषण किया। वर्नर के इस कार्य के पूर्व इन यौगिकों को $SnCl_4{\cdot}2KCl$ तथा $CoI_3{\cdot}6NH_3$ जैसे सूत्र प्रदान किये जाते और उन्हें अज्ञात प्रकृति वाले "आणविक यौगिकों" के रूप में वर्गीकृत किया जाता था। वर्नर ने यह दिखाया कि Cr^{+++}, Co^{+++}, Sn^{++++} तथा अन्य परमाणु जिनकी लिगैण्डता 6 हो उनके संकरों के गुणधर्मों की व्याख्या इस मान्यता के आधार पर की जा सकती है कि छहों संलग्न समूह केन्द्रीय परमाणु के परितः सम अष्टफलक के कोनों पर व्यवस्थित हैं।

इस प्रकार से वर्नर ने जिस एक महत्वपूर्ण गुणधर्म की विवेचना की वह है अकार्बनिक संकरों के समअवयवियों का अस्तित्व। उदाहरणार्थ $Co(NH_3)_4Cl_2^+$ सूत्र के दो संकर हैं—एक बैंगनी रंग का और दूसरा हरे रंग का। वर्नर ने इन दोनों संकरों की पहचान सिस- (समपक्ष—cis) और ट्रांस- (विषम पक्ष—trans) संरचनाओं के रूप में की जिन्हें चित्र 22.3 में प्रदर्शित किया गया है। सिस-रूप में क्लोराइड आयन पार्श्ववर्ती स्थितियों में रहते हैं और ट्रांस-रूप में विपरीत स्थितियों में। वर्नर ने बैंगनी संकर की पहचान जिसका सिस (cis) विन्यास होता है, इस निरीक्षण से की कि यह कार्बोनेट ऐमोनिया संकर, $Co(NH_3)_4CO_3^+$, से सरलतापूर्वक बनाया जा सकता है, जिसका सिस-रूप ही सम्भव है (चित्र 22.2)।

चित्र 22-3 कोबाल्टिक टेट्राऐमीन डाइक्लोराइड आयन, $Co(NH_3)_4Cl_2^+$ के सिस तथा ट्रांस-समअवयवी। सिस-रूप में दानों क्लोरीन परमाणु कोबाल्ट परमाणु के आस पास के उपसंयोजकता अष्टफलक के उभयनिष्ट कोनों मे स्थान ग्रहण किये रहते हैं जब कि ट्रांस रूप में ये दोनों क्लोरीन परमाणु आमने सामने के कोनों पर रहते हैं।

MX_4 प्रकार के संकर कभी-कभी विन्यास में चतुष्फलकीय होते हैं जैसे कि $Zn(CN)_4^{--}$, $Zn(NH_3)_4^{++}$ और कभी कभी वर्गाकार और समतलीय जैसे कि $Ni(CN)_4^{--}$, $Cu(NH_3)_4^{++}$, $PdCl_4^{--}$ ।

रोचक बात यह है कि तमाम संकरों में केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रानों की संख्या किसी उत्तम गैस में रहने वाली इनकी संख्या के बराबर होती है जिसमें संलग्न परमाणुओं के प्रत्येक बन्ध के दो इलेक्ट्रान भी सम्मिलित होते हैं। इस प्रकार से जिंक ऐमोनिया संकर में जिंक आयन, Zn^{++}, के 28 इलेक्ट्रान हैं और चार बन्धों के 8 इलेक्ट्रान मिलाकर कुल 36 इलेक्ट्रान हैं जो क्रिपटान की इलेक्ट्रान संख्या के तुल्य हैं :

$$\left[\begin{array}{c} NH_3 \\ \cdot\cdot \\ H_3N : Zn : NH_3 \\ \cdot\cdot \\ NH_3 \end{array}\right]^{++}$$

इस संकर में जिंक परमाणु क्रिपटान की इलेक्ट्रानीय संरचना को प्राप्त करता है। इसी प्रकार से फेरोसायनाइड आयन $Fe(CN)_6^{----}$ में लोह परमाणु में क्रिपटान सम्पूरक के 36 इलेक्ट्रान होते हैं। कुछ अन्य संकरों में केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रान में कमी होती है, यथा $Cu(NH_3)_4^{++}$ में 35; $Ni(CN)_4^{--}$ में 34; $Fe(CN)_6^{---}$ में 35 तथा $Cr(NH_3)_6^{+++}$ में 33 इलेक्ट्रान हैं। ऐसे संकरों में शायद ही इलेक्ट्रानों की अधिकता पाई जाय और यही इनके अस्थायित्व का मूल कारण है। अतः यद्यपि कोबाल्टस आयन, Co^{++} स्थायी है किन्तु इसके संकर, यथा $Co(CN)_6^{----}$ तथा $Co(NH_3)_6^{++}$ कोबाल्ट परमाणु के चारों ओर 37 इलेक्ट्रान होने से इतने अस्थायी हैं कि वे सरलतापूर्वक वायुमण्डलीय आक्सिजन द्वारा संगत कोबाल्टिक संकरों में आक्सीकृत हो जाते हैं और आक्सिजन की अनुपस्थिति में वे जल को अपचित करके हाइड्रोजन उन्मुक्त करते हैं।

अर्वाचीन वर्षों में एक्स-किरणों, चुम्बकीय परिमापनों तथा अन्य आधुनिक विधियों के द्वारा संकरों की संरचना के सम्बन्ध में प्रचुर जानकारी एकत्रित हो गई है। संकरों में परमाणुओं की विन्यास सम्बन्धी जानकारी को उनके रासायनिक गुणधर्मों में इस प्रकार परस्पर सम्बद्ध किया गया है कि रसायन के क्षेत्र में पर्याप्त क्रमबद्धता आ गई है।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

ऐमोनिया संकर। विलेयता पर संकर निर्माण का प्रभाव। सायनाइड संकर। संकर हैलाइड तथा अन्य संकर। फोटोग्राफीय स्थापक के रूप में सोडियम थायोसल्फेट। हाइड्रोक्साइड संकर। उभयधर्मी हाइड्रोक्साइड। सल्फाइड संकर। संकर निर्माण का साम्यावस्था व्यंजक। विन्यास रसायन—चतुष्फलकीय, अष्टफलकीय, वर्गाकार संकर। समअवयवियों का अस्तित्व।

अभ्यास

22.1 क्यूप्रिक विलयन के अलग अलग तीन भागों में (क) NH_4OH (ख) $NaOH$ तथा (ग) NH_4Cl मिलाने के प्रभावों की विवेचना कीजिए। इन अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए।

22.2 Ni^{++} तथा Al^{+++} युक्त विलयन के तीन भागों में (क) $NaOH$ (ख) NH_4OH (ग) $NaOH+NH_4OH$ मिलाया गया। प्रत्येक दशा में क्या होगा?

22.3 NH_4Cl के प्रति 1F तथा NH_4OH के प्रति 1F विलयन की अपेक्षा 1F NH_4OH में सिलवर क्लोराइड की विलेयता कम होगी या अधिक? और क्यों? (ध्यान दें कि दो विरोधी प्रभाव हैं—एक तो NH_4OH के आयनन की मात्रा में परिवर्तन होने के कारण और दूसरा क्लोराइड आयन की सान्द्रता में वृद्धि के कारण। इनमें से कौन सा प्रभाव अधिक होगा?)

22.4 फोटोग्राफीय फिल्म के स्थापन में सन्निहित प्रमुख रासायनिक अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए।

22.5 निम्नलिखित दशाओं में से प्रत्येक दशा में किन दो विलयनों में दिये हुये पदार्थ अधिक विलेय हैं और क्यों? अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए।

$KClO_4$	$1\ F\ K_2SO_4$	में अथवा	$1\ F\ Na_2SO_4$ में
$AgC_2H_3O_2$	$0.1\ F\ NaC_2H_3O_2$	,, ,,	$0.1\ F\ HC_2H_3O_2$ में
$Al(OH)_3$	$1\ F\ NaOH$	,, ,,	$1\ F\ NH_4OH$ में
$Cu(OH)_2$	$1\ F\ NaOH$	,, ,,	$1\ F\ NH_4OH$ में
$Cu(OH)_2$	$1\ F\ NH_4OH$	,, ,,	$1\ F\ NH_4OH + 1F\ NH_4Cl$ में

22.6 $Ag(S_2O_3)_2^{---}$ के संकर स्थिरांक (सारणी 22.2 से प्राप्त करके) तथा AgBr के विलेयता गुणनफल से प्रति लिटर 5 ग्रा० AgBr विलयित करने के लिये थायोसल्फेट आयन की सान्द्रता परिकलित कीजिए।

22.7 सारणी 22.1 में दिये गये आँकड़ों का उपयोग करते हुये निम्न विलयनों को उनके द्वारा विलयित करने की क्षमता के अनुसार क्रमबद्ध कीजिये—

$0.1F\ NaNO_2$, $0.1F\ Na_2S_2O_3$, $0.1F\ NaCN$

22.8 क्या 100 मिली० 1F NH_4OH विलयन में 0.1 ग्रा० AgBr विलयित हो जावेगा? (AgBr का $K_{SP} = 4 \times 10^{-13}$)।

22.9 ऐक्वारेजिया में प्लैटिनम के विलयनीकरण का रासायनिक समीकरण लिखिये। प्लैटिनम ऐक्वारेजिया में तो विलयित हो जाता है किन्तु वह न तो हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में और न नाइट्रिक अम्ल में विलयित होता है, इसकी व्याख्या कीजिए।

22.10 क्या स्थापक के रूप में सोडियम थायोसल्फेट के स्थान पर सोडियम सायनाइड एक प्रभावी एवं संतोषजनक पूरक सिद्ध होगा? (आँकड़ों के लिये सारणी 22.2 देखें)।

22.11 सामान्य ऋणआयनों में परक्लोरेट आयन सामान्यतः सबसे क्षीण संकर अभिकर्मक ज्ञात हुआ है। 0.1F $Zn(ClO_4)_2$ तथा 0.1F $ZnCl_2$ में कौन सा विलयन अधिक अम्लीय होगा?

22.12 $Co(NH_3)Cl_3$ अष्टफलकीय संकर के कितने संरचनात्मक समावयव हैं?

22.13 $Zn(NH_3)_2Cl_2$ चतुष्फलकीय संकर के कितने समअवयवी हैं? और समतलीय वर्ग संकर, $Pt(NH_3)_2Cl_2$, के कितने समअवयवी हैं?

22.14 यदि $Ni(CO)_4$ में प्रत्येक CO अणु निकेल परमाणु को दो इलेक्ट्रान प्रदान करता हो तो इस अणु में निकेल परमाणु का इलेक्ट्रान-विन्यास क्या होगा? यह स्मरण रखते हुये कि लोह की परमाणु संख्या निकेल से 2 कम है, लोह कार्बोनिल के सम्भावित सूत्र के विषय में प्रागुक्ति कीजिए।

22.15 उस विलयन में NH_3 की सान्द्रता क्या होगी जो NH_4Cl के प्रति 1F हो? क्या Hg^{++} विलयन में 1F NH_4Cl मिलाने से काफी $Hg(NH_3)_2^{++}$ बनेगा?

२३

ऊर्जा एवं रसायनिक परिवर्तन

पूर्ववर्ती अध्यायों में इसका उल्लेख किया गया है कि कतिपय रासायनिक क्रियायें ऊष्मा निष्कासन के साथ और कतिपय ऊष्मा अवशोषण के साथ सम्पन्न होती हैं। वे अभिक्रियायें जो ऊष्मा निष्कासन के साथ-साथ घटित होती हैं ऊष्माक्षेपी अभिक्रियायें कहलाती हैं और वे जिनमें ऊष्मा का अवशोषण होता है वे ऊष्माशोषी अभिक्रियायें कहलाती हैं। निस्सन्देह, कोई अभिक्रिया जो एक दिशा में घटित होते समय ऊष्माक्षेपी होती है वही विपरीत दिशा में अग्रसर होने पर ऊष्माशोषी हो जाती है।

रासायनिक परिवर्तन और ऊर्जा का यह सम्बन्ध रसायन विज्ञान एवं औद्योगिक उपयोगों में महत्वपूर्ण है। उदाहरणार्थ, बड़े बड़े कंक्रीट बाँधों के निर्माण में पोर्टलैंड सीमेंट के बैठने (पकने) के समय जो ऊष्मा निकलती है उससे कंक्रीट में दरारें पड़ सकती हैं इसीलिए कंक्रीट के भीतर पाइपों की प्रणाली सन्निहित रहती है जिससे जल की धारा द्वारा कंक्रीट ठंडा होता रहे। इस प्रकार हम देखते हैं कि यदि ऐसी कोई विधि ढूँढ निकाली जाय जिससे कि पोर्टलैंड सीमेंट के बैठने (पकने) की अभिक्रिया बिना ऊष्मा निकले ही सम्पन्न हो सके तो वह उपयोगी होगी किन्तु दुर्भाग्यवश ऊर्जा एवं रासायनिक परिवर्तन के मध्य ऐसा सम्बन्ध है कि ऐसा परिणाम नहीं प्राप्त हो सकता।

प्रस्तुत अध्याय में हम रासायनिक अभिक्रियाओं से निकली हुई अथवा अवशोषित ऊष्मा एवं तत्सम्बन्वी प्रश्नों के सम्बन्ध में विस्तार से विवेचना करेंगे जिनमें ऊर्जा परिवर्तन और रासायनिक साम्यावस्था सम्बन्वी प्रश्न भी सम्मिलित हैं।

अभिक्रिया की ऊष्माओं एवं इन्हीं जैसे विषयों से सम्बन्वित रसायन की शाखा **ऊष्मा रसायन** कहलाती है। ऊर्जा एवं रासायनिक परिवर्तन के सम्बन्धों का अधिक व्यापक अध्ययन, जिसमें विद्युत्अपघटनी सेल से प्राप्त किये जाने वाले विद्युत् विभव एवं रासायनिक साधनों

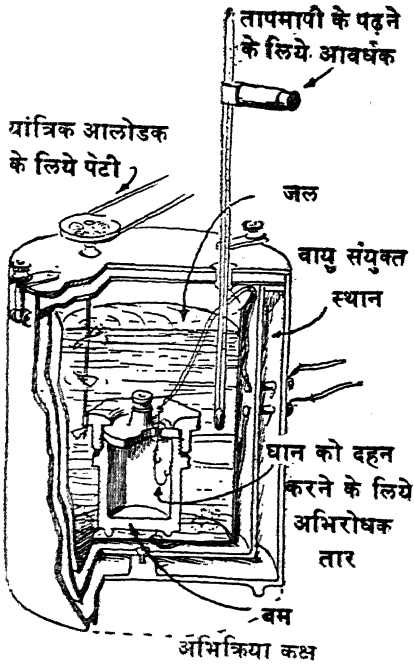
द्वारा किये गये कार्य की मात्रा भी सम्मिलित हैं, **ऊष्मागतिक रसायन** कहलाता है। ऊष्मा-रसायन एवं ऊष्मागतिक रसायन भौतिक रसायन के अंग हैं।

23-1 अभिक्रिया ऊष्मा

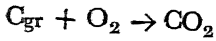
रासायनिक अभिक्रिया ऊष्मा, ऊष्मा की वह मात्रा है जो स्थिर ताप एवं स्थिर दाब पर होने वाली किसी अभिक्रिया से निकलती है। अभिक्रिया ऊष्मा को प्रदर्शित करने के लिए Q संकेत का व्यवहार किया जा सकता है। यदि अभिक्रिया के फलस्वरूप ऊष्मा निकलती है, अर्थात् यदि अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी होती है तो Q एक धनात्मक राशि होती है और यदि अभिक्रिया द्वारा ऊष्मा अवशोषित होती है, अर्थात् वह ऊष्माशोषी होती है तो Q एक ऋणात्मक राशि होती है।

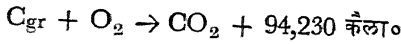
यदि अभिकारकों को कमरे के ताप पर अभिकृत होने दिया जाय तो अभिक्रियाफलों के ताप को निश्चित करके यह बताया जा सकता है कि कोई रासायनिक अभिक्रिया ऊष्मा-क्षेपी है अथवा ऊष्माशोषी। यदि अभिक्रियाफल अभिकारकों की अपेक्षा अधिक उष्ण हुए तो अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी होती है और यदि ठंडे हुये तो ऊष्माशोषी। उदाहरणार्थ, हम यह जानते हैं कि जब वायु में ईंधन जलता है तो अभिक्रिया अत्यन्त ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है। दूसरी ओर जब जल में सामान्य लवण को विलयित किया जाता है तो प्राप्त विलयन कमरे के ताप से भी कुछ नीचे ठंडा हो जाता है। जल में लवण के विलयन की अभिक्रिया ऊष्माशोषी है।

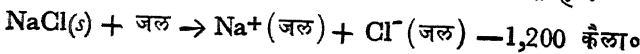
अभिक्रिया ऊष्मा का मापन : अभिक्रिया ऊष्मा को मापने के लिये जो यंत्र प्रयुक्त होता है वह कैलारीमापी कहलाता है। जिस प्रकार की अभिक्रिया का अध्ययन करना होता है उसी के अनुसार विभिन्न प्रकार के कैलारीमापी बनाये जाते हैं। एक सरल प्रकार का कैलारीमापी चित्र 23.1 में दिखाया गया है। इस कैलारीमापी में एक बड़े पात्र के मध्य में एक अभिक्रिया पात्र रखा रहता है, जिसकी बनावट ऐसी होती है कि वह यथेष्ट दाब सह सके। इस पात्र में जल भरा होता है और एक आलोडक तथा संवेदनशील तापमापी की योजना रहती है। बड़ा पात्र विसंवाही पदार्थ से आवृत रहता है।

यदि यह मान लें कि कार्बन के दहन की अभिक्रिया-ऊष्मा ज्ञात करनी है तो कार्बन की तुली हुई मात्रा अभिक्रिया-पात्र में लेकर पात्र में दाबित आक्सिजन गैस प्रविष्ट की जाती है। इस कार्य के लिये इस्पात का एक दृढ़ अभिक्रिया पात्र तैयार किया जाता है जो दाब सहन कर सके। ऐसा पात्र **दहन-बम** कहलाता है। पहले चारों ओर के जल का ताप अंकित कर लिया जाता है और फिर कार्बन के नमूने को उसके भीतर गड़े हुए तार के द्वारा विद्युत् धारा प्रवाहित करके प्रज्ज्वलित किया जाता है। इस अभिक्रिया से उत्पन्न ऊष्मा के कारण विसंवाही पदार्थ के भीतर की सम्पूर्ण प्रणाली का ताप बढ़ जाता है। काफी समय बीत जाने पर जब इस पदार्थ का ताप सम हो जाता है तो पुन: ताप अंकित कर लिया जाता है। ताप में वृद्धि एवं कैलारीमापी के पूर्ण जल समतुल्य (अर्थात् जल की वह मात्रा जिसमें 1° ताप की वृद्धि के लिये उतनी ही अन्तर्निहित ऊष्मा की आवश्यकता होती है जितनी विसंवाह के भीतर रखे कैलारीमापी के पूर्ण पदार्थ के ताप को 1° बढ़ाने के लिए) से इस अभिक्रिया में उन्मुक्त ऊष्मा का परिकलन किया जा सकता है। हाँ, प्रज्वलन के लिये प्रयुक्त विद्युत् धारा द्वारा जो ऊष्मा प्रविष्ट होती है उसके लिये संशोधन कर लेना चाहिए।

चित्र 23.1 एक बम कैलारीमापी ।

ऐसे प्रयोगों के फलस्वरूप यह ज्ञात किया गया है कि ग्रैफाइट के रूप में कार्बन के कार्बन डाइ आक्साइड में दहन होने की ऊष्मा 94230 कैलारी प्रति ग्राम परमाणु कार्बन है। अर्थात्

$$C_{gr} + O_2 \rightarrow CO_2$$

अभिक्रिया में Q का मान 94230 कैलारी है। इस समीकरण में Q के मान को सम्मिलित करते हुए अभिक्रिया ऊष्मा को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:

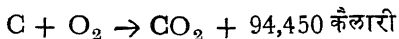
$$C_{gr} + O_2 \rightarrow CO_2 + 94{,}230 \text{ कैला॰}$$

चित्र 23.1 में दिखाये गये कैलारीमापी के द्वारा जल में सोडियम क्लोराइड की विलयन ऊष्मा ज्ञात की जा सकती है। किन्तु इसमें केन्द्रीय पात्र में जल रहता है और एक छोटी सी बाल्टी, जिसमें लवण क्रिस्टल रहते हैं, इस प्रकार व्यवस्थित रहती है कि प्रयोग के बीच में ही उसे जल में गिराया जा सके। लवण विलयन के लिए एक आलोड़क की भी आवश्यकता पड़ती है जिससे कि काफी तेज़ी से लवण को विलयित किया जा सके। जब यह प्रयोग पूरा हो जाता है तो यह ज्ञात होता है कि जल में 1 ग्रा॰ सूत्र भार सोडियम क्लोराइड के विलयन के प्रक्रम के साथ-साथ लगभग 1200 कैलारी ऊष्मा का अवशोषण हुआ। यह अभिक्रिया-ऊष्मा उत्पन्न विलयन की सान्द्रता पर बहुत कम निर्भर करती है। इस ऊष्मा प्रभाव को हम निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते हैं :

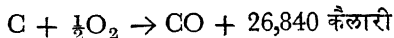
$$NaCl(s) + \text{जल} \rightarrow Na^+(\text{जल}) + Cl^-(\text{जल}) - 1{,}200 \text{ कैला॰}$$

किसी पदार्थ की अन्तर्निहित ऊष्मा

प्रयोग द्वारा यह ज्ञात किया जा चुका है कि मानक अवस्थाओं पर प्रत्येक रासायनिक पदार्थ के लिए इसकी अन्तर्निहित ऊष्मा के लिए एक सांख्यिकीय मान प्रदान किया जा सकता है। इसकी सहायता से किसी रासायनिक अभिक्रिया की अवधि में उन्मुक्त ऊष्मा को अभिकारकों की अन्तर्निहित ऊष्माओं में से अभिक्रियाफलों की अन्तर्निहित ऊष्माओं को घटाकर ज्ञात किया जा सकता है। (प्राय: अन्तर्निहित ऊष्मा के लिए पूर्ण ऊष्मा (एनथाल्पी) शब्द प्रयुक्त होता है)। **तत्वों की अन्तर्निहित ऊष्मा को शून्य के बराबर माना जाता है।** तब तो कार्बन डाइ आक्साइड की अन्तर्निहित ऊष्मा –94,230 कैलारी प्रति मोल होगी क्योंकि जब 1 ग्राम परमाणु कार्बन 1 मोल आक्सिजन से मिलकर 1 मोल कार्बन डाइ आक्साइड उत्पन्न करता है तो उन्मुक्त ऊष्मा की मात्रा 94,230 कैलारी होती है। इस प्रकार हम देखते हैं कि किसी यौगिक की अन्तर्निहित ऊष्मा तत्वों से उस यौगिक के उत्पादन ऊष्मा के तुल्य किन्तु विपरीत चिन्ह सहित होती है। **अतः यदि कोई यौगिक अपने तत्वों से ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया द्वारा निर्मित होता है तो उसकी अन्तर्निहित ऊष्मा ऋणात्मक होती है।**

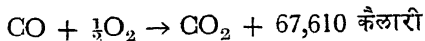
यह स्पष्ट है कि किसी विशेष अभिक्रिया की ऊष्मा को प्रयोग द्वारा निश्चित करना आवश्यक नहीं है। यदि अभिक्रिया में भाग लेने वाले प्रत्येक यौगिक की उत्पादन ऊष्मा ज्ञात हो तो अभिक्रिया ऊष्मा परिकलित हो सकती है। मानक अवस्थाओं में प्राप्य तत्वों से निर्मित यौगिकों की ऊष्मायें रसायन सम्बन्धी गुटकों एवं संदर्भ ग्रंथों में दी हुई होती हैं।*

उदाहरणार्थ, कल्पना कीजिए कि हम कार्बन मोनोऑक्साइड और आक्सिजन से कार्बन डाइ आक्साइड बनने की अभिक्रिया-ऊष्मा निश्चित करना चाहते हैं। प्रयोग द्वारा कार्बन की मानक अवस्था (हीरा) एवं आक्सिजन से कार्बन डाइ आक्साइड की उत्पादन ऊष्मा 94450 कैलारी/मोल ज्ञात की गई है :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94{,}450 \text{ कैलारी}$$

कार्बन तथा आक्सिजन द्वारा कार्बन मोनोआक्साइड उत्पादन की ऊष्मा 26840 कैलारी/मोल कार्बन मोनोऑक्साइड है। इसे हम निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते हैं :

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 26{,}840 \text{ कैलारी}$$

इस समीकरण में हमने सर्वत्र 2 से गुणा न करके $\frac{1}{2}O_2$ लिखा है जिससे कि अभिक्रियाफल में कार्बन मोनोऑक्साइड का १ मोल ही रहे। सारणियों में दी गई उत्पादन ऊष्मायें सदैव 1 मोल यौगिक को सूचित करती हैं।

प्रथम समीकरण में से दूसरे समीकरण को घटाने से हमें निम्न परिणाम प्राप्त होता है :

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 67{,}610 \text{ कैलारी}$$

इस प्रकार कार्बन मोनोऑक्साइड (1 मोल) के साथ आक्सिजन की अभिक्रिया द्वारा कार्बन डाइ आक्साइड की उत्पादन ऊष्मा 67,610 कैलारी है।

*ऐसे मानक संदर्भ ग्रथ हैं: ए० आर० बिचोस्की एवं एफ० डी० रोसनी कृत The Thermochemistry of Chemical Substances. (रेनहोल्ड पब्लिशिंग कार्पो०, न्यूयार्क, 1936) तथा Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties (ब्यूरो आफ स्टेंडर्ड्स का सिरकुलर नं० 500, 1952)

23-2 ऊष्मा धारिता। संगलन, बाष्पन तथा संक्रमण ऊष्मायें

किसी पदार्थ की इकाई मात्रा के ताप को उसकी प्रावस्था में किसी प्रकार के परिवर्तन के बिना 1° से० ऊपर उठाने के लिये आवश्यक ऊष्मा की मात्रा, उस पदार्थ की **ऊष्मा धारिता** अथवा विशिष्ट ऊष्मा भी कहलाती है। पदार्थों के ऊष्माधारिता मान संदर्भ ग्रंथों में सारणीबद्ध होते हैं।

इसके कुछ सामान्य नियम हैं। जैसे कि किसी एक-परमाणुक गैस की ग्रामाणु ऊष्मा धारिता (स्थिर दाब पर) अत्यन्त निम्न तापों के अतिरिक्त, लगभग 5 कैलारी/अंश मोल होती है। इसका सबसे उपयोगी नियम (कॉप का नियम) यह है कि किसी ठोस पदार्थ की ग्रामाणुक ऊष्मा धारिता इसकी आणविक ऊष्मा धारिताओं का योग होती है और इसका मान हल्के परमाणुओं के अतिरिक्त समस्त परमाणुओं के लिये लगभग 6.2 है। हल्के परमाणुओं के लिये यह मान निम्न है :

H	C	N	O	F
2.5	2.0	3.0	4.0	5.0

निम्न उदाहरणों से इस नियम का प्रयोग से समन्वय हो जावेगा; ये प्रायोगिक मान कमरे के ताप के हैं :

C, ग्रेफाइट	0.160	1.9	2.0 कैलारी/अंश मोल
Pb	0.0305	6.3	6.2
Cu I	0.066	12.5	12.4
NH_4Br	0.210	20.6	19.2
$CaSO_4.2H_2O$	0.265	45.7	46.4
H_2O (हिम)	0.50	9.0	9.0

ड्यूलों तथा पेती के नियम की चर्चा अध्याय 9 में की जा चुकी है जो किसी तत्व की ऊष्मा धारिता एवं उसके परमाणु भार के मध्य के सम्बन्ध को बताता है। यह कॉप के नियम से भलीभाँति सम्बद्ध है।

द्रव पदार्थ की ऊष्मा धारिता सामान्यतः ठोस से कुछ अधिक होती है। जल की ऊष्मा धारिता अस्वाभाविक रूप से अधिक है।

संगलन ऊष्मा : गलनांक पर किसी क्रिस्टल को द्रव में परिणत करने में ऊष्मा की एक निश्चित मात्रा की आवश्यकता होती है जो **संगलन ऊष्मा** कहलाती है। हिम की संगलन ऊष्मा 79.7 कैला०/ग्रा० अथवा 1,436 कैलारी/मोल है।

बाष्पन ऊष्मा : क्वथनांक पर बाष्पन करने पर अवशोषित ऊष्मा **बाष्पन ऊष्मा** कहलाती है। जल के लिये यह मान 539.6 कैलारी/ग्रा० अथवा 9,710 कैलारी/मोल है।

अधिकांश पदार्थों की बाष्पीकरण ऊष्मा के स्थूल मान **ट्रूटन के नियम** द्वारा पहले से बताये जा सकते हैं। यह नियम बताता है कि ग्रामाणुक बाष्पन में परम क्वथनांक से भाग देने

पर जो भजनफल मिलता है उसका स्थिर मान लगभग 21 के होता है। उदाहरणार्थ, इस नियम के अनुसार कार्बन डाइ सल्फाइड, क्वथनांक 319.3°A की ग्रामाणुक बाष्पन ऊष्मा 21 × 319.8 = 6,700 कैलारी है। इसका प्रयोगात्मक मान 6,391 कैलारी है। जल तथा ऐलकोहल की बाष्पन ऊष्मायें ट्रूटन के नियम से आशा की गई ऊष्माओं से अधिक हैं जिसका प्रत्यक्ष कारण यह है कि हाइड्रोजन बन्धों की क्रिया के कारण द्रवों में प्रबल अन्तराणुक बल होते हैं।

संक्रमण ऊष्मा : किसी पदार्थ का एक क्रिस्टलीय रूप से दूसरे क्रिस्टलीय रूप में, जो उच्चतर ताप परास में स्थायी हो, संक्रमण के साथ-साथ **संक्रमण ऊष्मा** का अवशोषण होता है। उदाहरणार्थ, लाल फास्फोरस से श्वेत फास्फोरस में संक्रमण की इस राशि का मान 3,70⁰ कैलारी/मोल होगा और लाल मरक्यूरिक आयोडाइड से पीले मरक्यूरिक आयोडाइड में संक्रमण के लिये यही मान 3,000 कैलारी/मोल है।

परिकलनों में इन ऊष्मीय राशियों का उपयोग नीचे दृष्टान्तस्वरूप किया गया है।

उदाहरण 1 : एक विसंवाही पात्र में जिसकी ऊष्मा धारिता अत्यल्प है, 56 ग्रा० विचूर्णित चूने, CaO, में 100 मिली० जल डालने से क्या अभिक्रिया फल बनेगा? इसकी अभिक्रिया ऊष्मा 16.0 किलोकैलारी मोल है।

हल इसका अभिक्रियाफल एक मोल $Ca(OH)_2$ जिसकी ऊष्मा धारिता (कॉप के नियम के अनुसार) 19.2 कैला०/अंश होगी तथा 82 मिली० जल है जिसकी ऊष्माधारिता 82 कैलारी/अंश है। इस प्रणाली के ताप को 20° (कमरे का ताप) से 100° तक उठाने के लिये 80 × 101.2 = 8,096 कैलारी, लगभग 8.1 किलोकैलारी ऊष्मा की आवश्यकता होगी। अतः 16.0 − 8.1 = 7.9 किलोकैलारी ऊष्मा शेष रह जाती हैं जो उपलब्ध है। जल की बाष्पन ऊष्मा, जो ऊपर दी जा चुकी है, 540 कैला०/ग्रा० है अर्थात् 0.54 किलोकैलारी/ग्रा० है अतः लगभग 7.9/0.54 = 14.6 ग्राम जल उबल जावेगा और अभिक्रियाफल के रूप में 74 ग्रा० बुझे चूने एवं 100° से० पर 67 ग्रा० जल का एक मिश्रण शेष रह जावेगा।

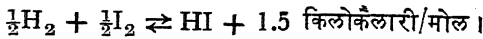
इस प्रश्न के हल करते समय हमने यह कल्पना की है कि पात्र खुला हुआ है और जो अभिक्रिया हो रही है वह वायुमण्डलीय दाब पर हो रही है।

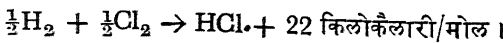
23-3 संभवन ऊष्मायें एवं परमाणुओं की सापेक्ष विद्युत्ऋणात्मकता

अध्याय 11 में यह संकेत किया जा चुका है कि सामान्य रूप में उन परमाणुओं के मध्य प्रबल बन्ध निर्मित होते हैं जो विद्युत्ऋणात्मकता में पर्याप्त विभेद रखते हैं और उन परमाणुओं के मध्य क्षीणतर बन्ध निर्मित होते हैं जिनमें अल्पतर विद्युत्ऋणात्मकता-अन्तर होता है।

आवर्त सारणी के ऊपरी दाहिने सिरे पर सबसे विद्युत्ऋणात्मक तत्व फ्लुओरीन है और तत्वों की यह विद्युत्ऋणात्मकता सारणी के बाईं ओर तथा नीचे की ओर घटती जाती

है। यद्यपि हाइड्रोजन तथा आयोडीन, सामान्यतः बिल्कुल असमान हैं किन्तु विद्युत्ऋणात्मकता में लगभग बराबर हैं। $H—\ddot{\underset{..}{I}}:$ अणु में दोनों परमाणु सहचरित इलेक्ट्रान युग्म को आकर्षित करते हैं, जो उनके मध्य समान रूप से सहसंयोजक बन्ध बनाते हैं। तदनुसार यह बन्ध प्राथमिक अणुओं, H—H तथा $:\ddot{\underset{..}{I}}—\ddot{\underset{..}{I}}:$ के सहसंयोजक बन्धों के काफी सदृश होता है। इसमें कोई विस्मय की बात नहीं कि H–I बन्ध की ऊर्जा H—H बन्ध तथा I—I बन्ध की औसत ऊर्जाओं के प्रायः समान होती है। HI की संभवन ऊष्मा केवल 1.5 कैलारी/मोल है :

$$\tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}I_2 \rightleftharpoons HI + 1.5 \text{ किलोकैलारी/मोल।}$$

दूसरी ओर, क्लोरीन तथा हाइड्रोजन अपनी अपनी विद्युत् ऋणात्मकताओं में काफी पृथक् होते हैं और हम यह कल्पना कर सकते हैं कि HCl का सहसंयोजक बन्ध अधिकांशतः आयनिक गुण वाला होता है जिसमें क्लोरीन बन्धक इलेक्ट्रानों को आकर्षित करता है ($H:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$ तथा $H^+:\ddot{\underset{..}{Cl}}:^-$ के मध्य संस्पंदन)। किसी बन्ध का यह आंशिक आयनिक गुण अणु को स्थायित्व प्रदान करता है और हाइड्रोजन तथा क्लोरीन को तीव्रतापूर्वक संयोग करके हाइड्रोजन क्लोराइड बनाने के लिये प्रेरित करता है, जिसकी संभवन ऊष्मा 22 किलोकैलारी/मोल है :

$$\tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}Cl_2 \rightarrow HCl + 22 \text{ किलोकैलारी/मोल।}$$

अध्याय 11 का निम्न कथन दोहराया जा सकता है :

विद्युत्ऋणात्मकता मापक्रम में दो तत्वों के बीच जितना ही अधिक विलगाव होगा, उनके मध्य के बन्ध की शक्ति उतनी ही अधिक होगी। चित्र 11.9 में दिये गये तत्वों के विद्युत्ऋणात्मकता मापक्रम को पदार्थों की प्रेक्षित संभवन ऊष्माओं के आधार पर सूत्रवद्ध किया गया है।

विद्युत्ऋणात्मकता मापक्रम स्थूल मात्रात्मक निष्कर्ष निकालने में प्रमुख रूप से उपयोगी होता है। इस मापक्रम में पास-पास स्थित तत्वों के यौगिकों की संभवन ऊष्मायें अल्प होती हैं और वे अस्थायी होते हैं। उदाहरण के रूप में NCl_3, CI_4, SI_2, PH_3, AsH_3, SiH_4 के नाम गिनाये जा सकते हैं। धातुयें और अधातुयें जो इस मापक्रम में दूर-दूर स्थित होती हैं, उनके यौगिक सामान्य रूप से स्थायी होते हैं और संभवन ऊष्मायें भी उच्च होती हैं। क्षारीय हैलाइडों की, यथा NaCl की, संभवन ऊष्मायें 70 तथा 150 किलो-कैलारी/मोल के मध्य स्थित हैं।

बन्धन ऊर्जा एवं विद्युत्ऋणात्मकता अन्तर के मध्य जो मात्रात्मक सम्बन्ध है उसे एक समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते हैं। A तथा B दो परमाणुओं के मध्य एकाकी सहसंयोजक बन्ध के लिये आंशिक आयनिक गुण के कारण अतिरिक्त ऊर्जा सन्निकटतः $23(x_A - x_B)^2$ किलोकैलारी/मोल है, अर्थात् यह दोनों परमाणुओं की विद्युत्ऋणात्मकता के अन्तर के वर्ग के समानुपाती है और समानुपातिकता स्थिरांक का मान 23 किलोकैलारी/मोल है। उदाहरणार्थ, क्लोरीन तथा फ्लुओरीन का विद्युत्ऋणात्मकता अन्तर 1 है

सारणी 23–1

तत्वों के विद्युतऋणात्मकता मान (x)

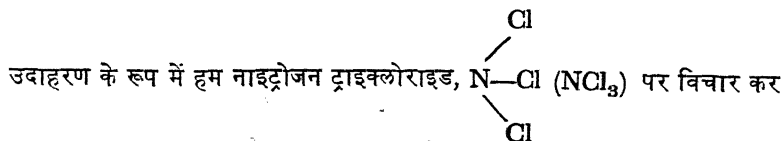
H	2.1	Na	0.9	K	0.8	Rb	0.8
Li	1.0	Mg	1.2	Ca	1.0	Sr	1.0
Be	1 5	Al	1.5	Sc	1.3	Y	1.3
B	2.0	Si	1.8	Ti	1.6	Zr	1.6
C	2.5	P	2.1	Ge	1.7	Sn	1.7
N	3.0	S	2.5	As	2.0	Sb	1.8
O	3.5	Cl	3.0	Se	2.4	Te	2.1
F	4.0			Br	2.8	I	2.4

(सारणी 23.1) अतः ClF की संभवन ऊष्मा (जिसमें एक Cl--F बन्ध है) पहले से 23 किलोकैलारी/मोल बताई जा सकती है। ClF की प्रेक्षित संभवन ऊष्मा 25.7 किलो कैलारी/मोल है। पहले से बताई गई एवं प्रेक्षित संभवन ऊष्मा के मध्य केवल सन्निकट सामंजस्य है। ऐसा प्रतीत होता है कि विद्युत्ऋणात्मकता के अतिरिक्त भी कुछ ऐसे अन्य कारक हैं जो पदार्थों की संभवन-ऊष्माओं को प्रभावित करते हैं और यही कारण है कि सारणी 23.1 में विद्युत्ऋणात्मकता मान केवल एक दशमलव स्थान तक अंकित किये गये हैं।

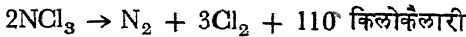
इस प्रकार से परिकलित संभवन ऊष्मायें तत्वों की ऐसी दशाओं का निर्देश करेंगी जिनमें परमाणु एकाकी बन्ध बनाते हैं जैसा कि P_4 तथा S_8 अणुओं में होता है। नाइट्रोजन (N_2) तथा आक्सिजन (O_2) में बहु-बन्ध होते हैं और नाइट्रोजन तथा आक्सिजन के अणु क्रमशः 110 किलोकैलारी/मोल तथा 48 किलोकैलारी/मोल से अधिक स्थायी होते हैं अपेक्षा उन अणुओं के जिनमें एकाकी बन्ध ही होते हैं (जैसे P_4 तथा S_8 में)। अतः हमें इस अतिरिक्त स्थायित्व के लिये निम्न समीकरण के उपयोग द्वारा संशोधन करना होगा :

Q = संभवन ऊष्मा (किलोकैलारी/मोल के रूप में)

$$= 23\Sigma(x_A - x_B)^2 - 55n_N - 24n_O$$

यहाँ पर Σ संकलन को सूचित करता है जिसमें यौगिक के सूत्र द्वारा प्रदर्शित सभी बन्धों को सम्मिलित करना होगा। सूत्र में संकेत n_N नाइट्रोजन परमाणुओं की संख्या और n_O आक्सिजन परमाणुओं की संख्या के लिये प्रयुक्त हुये हैं।

उदाहरण के रूप में हम नाइट्रोजन ट्राइक्लोराइड, N—Cl (Cl, Cl) (NCl_3) पर विचार कर सकते हैं। नाइट्रोजन तथा क्लोरीन की विद्युत्ऋणात्मकतायें समान होती हैं अतः प्रथम पद द्वारा किसी प्रकार की वृद्धि नहीं होती। इसके एक अणु में केवल एक नाइट्रोजन परमाणु है अतः Q = – 55 किलोकैलारी/मोल । ऋण चिन्ह से यह सूचित होता है कि

यह पदार्थ अस्थायी है और जब यह अपघटित होता है तो ऊर्जा मुक्त होती है। नाइट्रोजन ट्राइक्लोराइड वास्तव में तैल है जो धड़ाके के साथ तुरन्त विस्फोट कर जाता है :

$2NCl_3 \rightarrow N_2 + 3Cl_2 + 110$ किलोकैलारी

23-4 दहन ऊष्मायें

कार्बनिक पदार्थों के लिए ऊष्मा-रासायनिक आँकड़े सामान्यतः प्रयोगों द्वारा, इन पदार्थों को आक्सिजन में जलाकर उन्मुक्त ऊष्मा की मात्रा मापकर ज्ञात किये जाते हैं। पदार्थों की ये दहन ऊष्मायें मानक संदर्भ ग्रंथों की सारणियों में अंकित होती हैं।

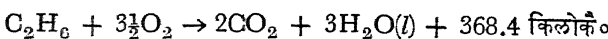
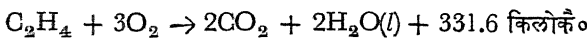
दहन-ऊष्मा के निश्चयन की विधि, कार्बन के लिये, ऊपर वर्णित की जा चुकी हैं। बम कैलारीमापी के द्वारा कोयले या तैल जैसे ईंधन का मान निश्चित करने के लिये यह विधि प्रचलित है। ईंधन की तौली हुई मात्रा बम कैलारीमापी में ले ली जाती है फिर बम को आक्सिजन से पूरित किया जाता है और ईंधन को जला दिया जाता है। ईंधन मान या ईंधन का ऊष्मीय मान उसकी दहन ऊष्मा से मापनीय माना जाता है और जब वृहद् मात्रा में ईंधन क्रय किया जाता है तो उसका मूल्य बम कैलारीमापी के परीक्षण द्वारा प्राप्त परिणाम से निर्धारित किया जाता है।

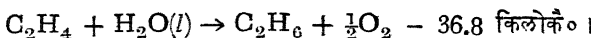
ईंधनों के ऊष्मीय मान सूचित करते समय ऊष्मा की इकाई के रूप में कैलारी को न प्रयुक्त करके **ब्रिटिश ऊष्मा इकाई** (ब्रि० थर्मल यूनिट) को प्रयुक्त करते हैं। ब्रिटिश ऊष्मा इकाई, ऊष्मा की वह मात्रा है जो 1 पौंड जल के ताप को 1 अंश फारेनहाइट ऊपर उठाने में आवश्यक होती है। 1 पौंड = 453 ग्रा० और $1^{\circ}F = \frac{5}{9}$ से०, अतः ब्रिटिश ऊष्मा इकाई $= \frac{5}{9} \times 453 = 252$ कैलारी। किसी ईंधन का ऊष्मीय मान यदि ब्रिटिश ऊष्मा इकाई प्रति पौंड ईंधन के रूप में व्यक्त हो तो उसका सांख्यिकीय मान कैलारी प्रति ग्राम में व्यक्त मान की अपेक्षा $\frac{9}{5}$ गुना होगा।

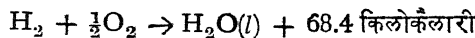
उदाहरण 2 : एथिलीन, C_2H_4, की दहन ऊष्मा 331.6 किलोकै० प्रति मोल एवं ऐथेन की 368.4 किलोकै० प्रति मोल है। एथिलीन से एथेन में हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा क्या होगी ?

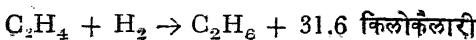
हल : हमें निम्न समीकरण दिये हुए हैं :—

$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O(l) + 331.6$ किलोकै०

$C_2H_6 + 3\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O(l) + 368.4$ किलोकै०

प्रथम समीकरण में से द्वितीय समीकरण घटाने से, हमें

$C_2H_4 + H_2O(l) \rightarrow C_2H_6 + \frac{1}{2}O_2 - 36.8$ किलोकै०।

इस प्रश्न को हल करने के लिये जल की उत्पादन-ऊष्मा को जानना आवश्यक है :

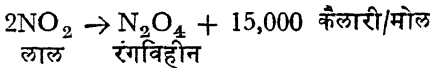
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(l) + 68.4$ किलोकैलारी

इस समीकरण को पिछले समीकरण के साथ संयुक्त करने पर हमें निम्न प्रतिफल प्राप्त होगा :

$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + 31.6$ किलोकैलारी

फलतः हाइड्रोजन के साथ एथिलीन की संयोजन अभिक्रिया द्वारा एथेन के निर्माण को ऊष्माक्षेपी होना चाहिए, क्योंकि एथिलीन की हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा **31.6 किलोकैलारी** है।

रोचक बात यह है कि इस अपचयन की ऊष्मा को किसी प्रकार की विशिष्ट अभिक्रिया किये बिना ही ज्ञात किया जा सकता है—जैसा कि उपर्युक्त परिकलनों से दर्शित होता है। इसे एथिलीन की दहन ऊष्मा, एथेन की दहन ऊष्मा एवं हाइड्रोजन की दहन ऊष्मा के परिमापन द्वारा ज्ञात किया जा सकता है। दहन ऊष्मा के मान साधारणतः 0.5% तक विश्वसनीय होते हैं। एथिलीन की ग्रामाणुक हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा का प्रत्यक्ष निश्चयन कैलरीमापी में हाइड्रोजनीकरण अभिक्रिया (उत्प्रेरक की उपस्थिति में) को सम्पन्न करके किया गया। इस प्रत्यक्ष विधि से इसका मान 32.8 ± 0.1 किलोकैलारी प्राप्त हुआ।

अभिक्रिया ऊष्मा और अभिक्रिया के घटित होने की प्रवृत्ति

पूर्ववर्ती अनुच्छेदों में यह संकेत किया जा चुका है कि कुछ अभिक्रियायें ऊष्माक्षेपी होती हैं और कुछ ऊष्माशोषी। जिस अभिक्रिया में मापनीय साम्यावस्था स्थापित हो जाती है, उसमें एक प्रकार के अभिकारकों अथवा किसी अन्य प्रकार के अभिकारकों द्वारा अभिक्रिया प्रारम्भ करने पर वह किसी भी दिशा में अग्रसर की जा सकती है। उदाहरणार्थ, लाल नाइट्रोजन डाइ आक्साइड गैस एवं रंगविहीन डाइनाइट्रोजन टेट्राक्साइड की अभिक्रिया में जो ऊष्मा प्रभाव होता है उसे निम्न समीकरण द्वारा दर्शाया जा सकता है:

$$2NO_2 \rightarrow N_2O_4 + 15{,}000 \text{ कैलारी/मोल}$$
लाल रंगविहीन

यदि हमारे पास विशुद्ध NO_2 का कोई नमूना हो तो यह अभिक्रिया करके कुछ N_2O_4 अणु उत्पन्न करेगी और N_2O_4 के प्रत्येक मोल बनने पर 15,000 कैलारी ऊष्मा मुक्त होगी। दूसरी ओर, यदि हमारे पास कुछ विशुद्ध N_2O_4 (डाइनाइट्रोजन टेट्राक्साइड के कुछ क्रिस्टलों को बाष्पित होने देकर प्राप्त कर सकते हैं) हो तो इनमें से कुछ अणु अपघटित होकर NO_2 बनावेंगे और यह अभिक्रिया ऊष्माशोषी होगी जिससे कि N_2O_4 के अपघटित प्रत्येक मोल पर प्रणाली द्वारा 15,000 कैलारी ऊष्मा अवशोषित होगी।

फिर भी यद्यपि ऊष्माक्षेपी एवं ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं का घटित होना सम्भव है, किन्तु अधिकांश अभिक्रियायें जिनमें अभिकारक पूर्णतः अभिक्रियाफलों में परिणत हो जाते हैं, ऊष्माक्षेपी होती हैं। अतः यह कल्पना करना ठीक ही होगा कि जब अभिक्रिया बाईं ओर से दाहिनी ओर अग्रसर होती है तो इस प्रणाली की साम्यावस्था दशा वृहत् मात्रा में ऊष्मा उत्सर्जन के कारण समीकरण में दाहिनी ओर लिखे अभिक्रियाफलों के निर्माण को प्रोत्साहित करती है। जल की संभवन ऊष्मा 68.4 किलोकैलारी/मोल होने से यह निष्कर्ष निकलता है कि जल को हाइड्रोजन तथा आक्सिजन में वियोजित करने के लिये उसे गरम करने के प्रयास तब तक असफल होंगे जब तक उसे अत्यन्त उच्च ताप मान तक गरम न किया जाय। हाइड्रोजन फ्लुओराइड, HF, की संभवन ऊष्मा 64.0 किलोकैलारी/मोल है अतः हम पहले से यही कह सकते हैं कि इस पदार्थ को भी स्थायी होना चाहिये और यह सरलतापूर्वक अपने तत्वों में खण्डित नहीं होगा। दूसरी ओर गैसीय हाइड्रोजन तथा गैसीय आयोडीन से हाइड्रोजन आयोडाइड की संभवन ऊष्मा केवल 1.5 कैलारी/मोल है और इसमें कोई आश्चर्य की बात नहीं कि हाइड्रोजन आयोडाइड अंशतः हाइड्रोजन तथा आयोडीन बाष्प में अपघटित हो जाता है।

इस सम्बन्ध में और अधिक विवेचना इस अध्याय के एक परवर्ती अनुभाग में दी जावेगी।

खाद्यों के ऊष्मा मान : खाद्यों का महत्वपूर्ण उपयोग है कार्य करने के लिये आवश्यक ऊर्जा एवं शरीर को उष्ण रखने के लिये ऊष्मा की प्राप्ति। शरीर के अन्दर इन खाद्य पदार्थों का आक्सिजन द्वारा आक्सीकरण होता है। फेफड़ों में यह आक्सिजन वायु में से विलग हो जाती है और रक्त के हीमोग्लोबिन द्वारा ऊतकों तक पहुँचती है। खाद्यों के अधिकांश हाइड्रोजन एवं कार्बन के आक्सीकरण के फलस्वरूप अन्तिम अभिक्रिया-फल के रूप में जल तथा कार्बन डाइ आक्साइड बनते हैं। नाइट्रोजन अधिकांशतः यूरिया, $CO(NH_2)_2$, में परिणत हो जाता है और मूत्र द्वारा उत्सर्जित हो जाता है।

खाद्यों की दहन ऊष्मा एवं आहार आवश्यकताओं से उनके सम्बन्ध का सम्यक अध्ययन किया जा चुका है। औसत डीलडौल वाले तथा साधारण शारीरिक काम करने वाले एक निरोग पुरुष के प्रतिदिन के भोजन में लगभग 3,000 किलोकैलारी पूर्ण दहन ऊष्मा होनी चाहिए। भोजन के पाचन एवं **उपापचयन** द्वारा इसमें से 90% कार्य एवं ऊष्मा के रूप में उपलब्ध हो जाती है।

खाद्यों में वसा एवं शर्करा (कार्बोहाइड्रेट) ही ऊर्जा के प्रमुख स्रोत हैं। विशुद्ध वसा का कैलारी मान (दहन ऊष्मा) 4,080 किलोकैलारी/पौंड है और विशुद्ध कार्बोहाइड्रेट (शर्करा) का कैलारी मान लगभग 1,860 किलोकैलारी प्रति पौंड है। खाद्यों के कैलारी मान बम कैलारीमापी द्वारा उसी प्रकार ज्ञात किये जाते हैं जिस प्रकार ईंधन के। खाद्यों का तृतीय मुख्य अवयव प्रोटीन है जो मुख्यतः वृद्धि के लिए एवं ऊतकों के पुनर्निर्माण के लिये अत्यन्त आवश्यक है। औसत आकार के युवा पुरुष के लिये प्रतिदिन लगभग 50 ग्राम प्रोटीन की आवश्यकता होती है किन्तु सामान्यतः इससे दूनी मात्रा ग्रहण की जाती है। इस 100 ग्रा० मात्रा में प्रोटीन का कैलारी मान केवल 400 किलोकैलारी के लगभग है, क्योंकि प्रोटीन की दहन ऊष्मा लगभग 2000 किलोकैलारी प्रति पौंड है। फलतः प्रतिदिन की 3000 किलोकैलारी की आवश्यकता में से लगभग २६०० किलोकैलारी की पूर्ति वसा तथा शर्करा से होनी चाहिए।

23–5 ऊष्मा एवं कार्य

ऊष्मा एवं कार्य के सम्बन्ध को भौतिकी के पाठ्यक्रमों में वर्णित किया जाता है अतः हम यहाँ संक्षेप में ही इसकी व्याख्या करेंगे। निर्दिष्ट बल द्वारा, जो एक दूरी तक क्रियाशील हो, कार्य सम्पन्न होता है। एक डाइन तथा एक सेंटीमीटर दूरी तक क्रियाशील होने वाले बल के द्वारा किये गये कार्य की मात्रा एक **अर्ग** कहलाती है। यदि उस वस्तु को जो प्रारम्भ में विश्राम अवस्था में हो, गतिशील बनाने में कार्य की यह मात्रा प्रयुक्त हुई हो तो हम यह कहते हैं कि गतिशील वस्तु में 1 अर्ग की **बल गतिक ऊर्जा** है। ज्यों ज्यों गतिशील वस्तु मन्दित होकर विश्राम को प्राप्त होगी, यह सम्पूर्ण बल गतिक ऊर्जा कार्य करने में प्रयुक्त हो सकती है। उदाहरणार्थ, किसी गतिशील वस्तु में बँधी हुई रस्सी एक छोटे भार को उसकी प्रारम्भिक अवस्था से कुछ ऊँचाई तक उठा सकती है।

एक दूसरी विधि जिससे गतिशील वस्तु मन्दित होकर विश्राम अवस्था प्राप्त कर सकती है, वह है **घर्षण** । तब जो प्रक्रम घटित होता है वह यह है कि गतिशील वस्तु की निर्देशित गति की बल गतिक ऊर्जा उन यादृच्छिकतः निर्देशित उन वस्तुओं के अणुओं की बल गतिक ऊर्जा में परिणत हो जाती है जिन वस्तुओं के मध्य घर्षण होता है। आणविक गति की तीव्रता में इस

प्रकार की वृद्धि के कारण वस्तुओं का ताप बढ़ जाता है। तब हम यह कहते हैं कि वस्तुओं में ऊष्मा संयोजित हुई है जिससे उनके ताप बढ़े हैं। इस प्रकार यदि इन वस्तुओं में से किसी वस्तु में 1 ग्राम जल होता और यदि इसका ताप 1° अंश बढ़ जाता तो हम यह कहते कि उसमें 1 कैलारी ऊष्मा प्रविष्ट कर गई है।

तुरन्त यह प्रश्न उठता है कि इतनी ऊष्मा उत्पन्न करने के लिये कितना कार्य करने की आवश्यकता होगी ? इस प्रश्न का उत्तर उन प्रयोगों से प्राप्त होता है जो सन् 1840 तथा 1878 के मध्य मैनचेस्टर (इंगलैंड) में जेम्स प्रस्काट जूल (1818-1889) ने किये। इसके पहले सन् 1798 ई० में काउंट रम्फोर्ड (बेंजामिन टामसन, 1753-1814, एक अमेरिकी वैज्ञानिक) प्रदर्शित कर चुके थे कि तोप पर कुंद छेदक के घर्षण से तोप के ताप में वृद्धि हो जाती है। जूल के कार्य से आजकल के ऊष्मा के यांत्रिक समतुल्य का मान्य मान प्राप्त हुआ, जो ऊष्मा और कार्य के मध्य सम्बन्ध स्थापित करता है।

1 कैलारी = 4.185 जूल = 4.185 × 10^7 अर्ग

यहाँ पर ऊर्जा के लिए प्रयुक्त वृहत् इकाई, जूल, है जो 1 × 10^7 अर्ग के तुल्य है। 1 कूलम विद्युत् द्वारा 1 वोल्ट विभावान्तर से होकर प्रवाहित होने में जो कार्य सम्पन्न होता है वह 1 जूल के बराबर होता है अतः यह 1 वाटसेकंड के भी तुल्य हैं।

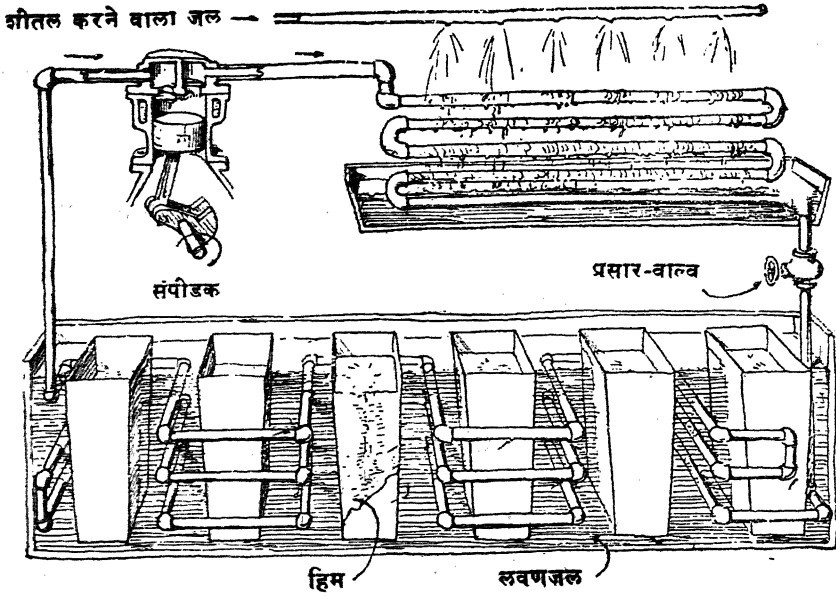
1 जूल = 1 वोल्ट-कूलम = 1 वाटसेकंड

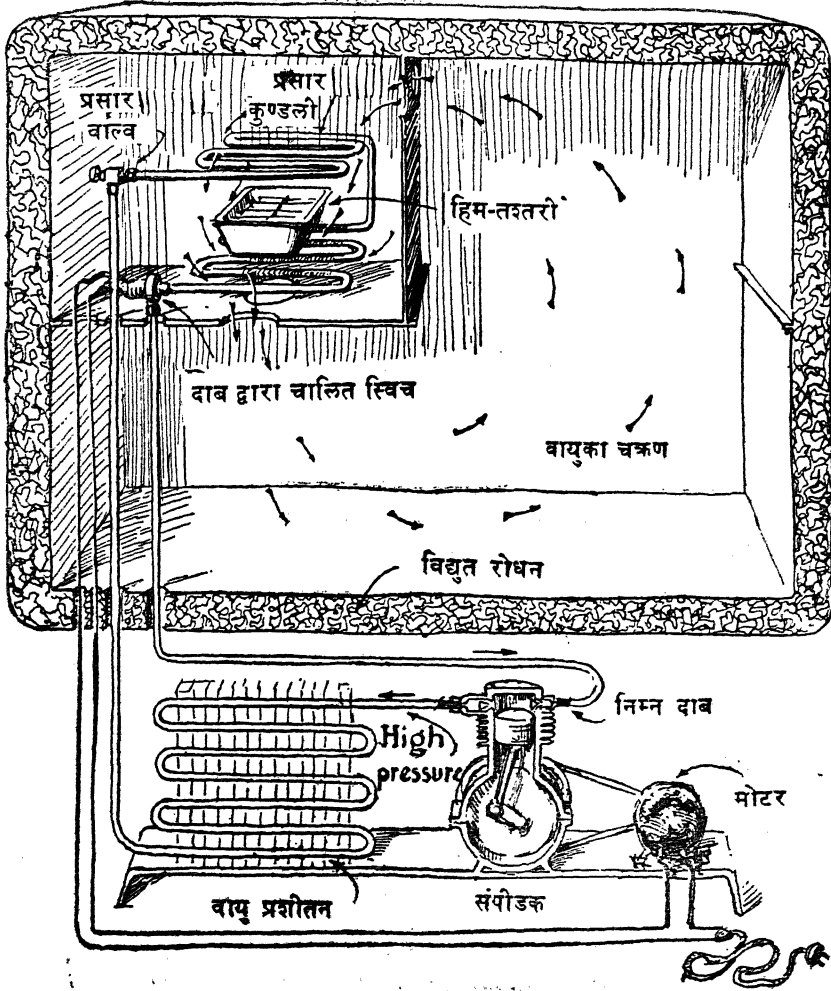
यह ध्यान देने योग्य है कि 1 कैलारी ऊर्जा की वृहत् मात्रा को प्रदर्शित करता है। 1 ग्राम जल पर 980 डाइन गुरुत्वाकर्षण होता है अतः $4.185 \times 10^7/980 = 42,690$ सेमी० अथवा 1.400 फीट की ऊँचाई से नीचे गिरने पर पर्याप्त बल गतिक ऊर्जा प्राप्त हो सकेगी जिसके ऊष्मा में परिणत होने से इसका ताप 1° से० बढ़ेगा।

निम्न ताप का उत्पादन : उच्च ताप प्राप्त करना बहुत कठिन नहीं होता। यदि किसी प्रबल ऊष्माक्षेपी रासायनिक अभिक्रिया को इतनी शीघ्रता से घटित होने दिया जाय कि इससे उत्पन्न समस्त ऊर्जा उस प्रणाली को गरम करने में प्रयुक्त हो सके तो उच्च ताप प्राप्त हो सकता है। आक्सिजन-हाइड्रोजन टार्च द्वारा 2800° तक के उच्च ताप प्राप्त किये जा सकते हैं और आक्सी-ऐसीटिलीन टार्च द्वारा 3500° तक के उच्च ताप। इससे भी उच्च तापों की प्राप्ति प्रणाली में विद्युत् शक्ति संचरित करके की जा सकती है। विद्युत् चाप में 5000° से 6000° से० के बीच ताप होता है। परमाणु बम के अधिस्फोट को छोड़ कर मनुष्य द्वारा जो उच्चतम ताप उत्पन्न किया गया है वह 20,000° से० है। यह अत्युच्च ताप वृहत् विद्युत् धारित्र में संचित विद्युत् को एक पतले तार द्वारा प्रवाहित करके प्राप्त किया गया। पतले तार में से विद्युत् की इतनी वृहत् मात्रा प्रवाहित करने से वह विस्फोट कर जाती है और धात्विक बाष्प को 20,000° से० तक गरम कर देती है। अधिस्फोट करने वाले परमाणु बम के केन्द्र का ताप अत्यन्त उच्च, 50,000,000° परिमाण की कोटि का, होता है।

द्रव्य के एक अंग से ऊर्जा को विलग करके उसे निम्नतर ताप में ले जाने की समस्या इतनी सरल नहीं है। कितना अच्छा हो यदि कोई ऐसी प्रबल ऊष्माशोषी अभिक्रिया ढूंढ़ निकाली जाय जो तीव्रगति से अग्रसर होकर किसी प्रणाली को निम्न से निम्नतर तापों में शीतल कर सके। किन्तु इस प्रकार की अभिक्रिया ढूंढ़ निकालना कठिन है।

निम्न तापों को प्राप्त करने की सामान्य विधि में द्रव का बाष्पन किया जाता है। क्वथनांक पर द्रव अवस्था से गैसीय अवस्था में किसी पदार्थ के परिवर्तन का प्रक्रम ऊष्माशोषी अभिक्रिया के रूप में होता है। इस प्रक्रम में बाष्पन ऊष्मा के समतुल्य ऊष्मा की मात्रा अवशो-

चित्र 23.2 प्रशीतक के रूप में अमोनिया से बर्फ का उत्पादन ।

षित होती है। उदाहरणार्थ, जल की बाष्पन ऊष्मा 10,571 कैलारी/मोल है। जब 18 ग्राम जल को कमरे के ताप पर उसके ऊपर वायु की धारा बहाकर बाष्पित होने दिया जाता है जिससे जलबाष्प का वहन होता रहे, तो 10,571 कैलारी ऊष्मा अवशोषित होती है और प्रणाली इतनी ही मात्रा में ठंडी होती है। इस कार्य के लिये जल उतना प्रभावोत्पादक नहीं है जितने कि अन्य पदार्थ हैं, जैसे—डाइएथिल ईथर, $(C_2H_5)_2O$, तथा एथिल क्लोराइड, C_2H_5Cl। कभी-कभी इन पदार्थों को शल्य चिकित्सा के समय शरीर के थोड़े से अंग के हिमीभवन के लिये प्रयुक्त किया जाता है।]

बर्फ के उत्पादन में ऐमोनिया, NH_3, को सामान्यतः प्रशीतक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। जिस भाँति व्यापारिक हिमसंयंत्र कार्य करता है वह चित्र 23.2 में अंकित है। ऐमोनिया को, जिस कमरे के ताप पर संपीडन द्वारा द्रव रूप में संघनित किया जा सकता है, एक यान्त्रिक संपीडक में से होकर प्रवाहित किया जाता है, जो चित्र में बाईं ओर अंकित है। यह संपीडित गैस द्रवीभूत होकर अपनी बाष्पन ऊष्मा के बराबर ऊष्मा बाहर निकालती है। इसके कारण द्रव ऐमोनिया का ताप कमरे के ताप से काफी ऊँचा रहता है। इस उष्ण द्रव को प्रशीतक-कुंडलियों से होकर प्रवाहित होने दिया जाता है जहाँ ऊष्मा प्रशीतक-जल में स्थानान्तरित हो जाती है और द्रव ऐमोनिया का ताप घटकर कमरे के ताप के बराबर हो जाता है। इसके पश्चात् द्रव को प्रसार-वाल्व में से होकर निम्न दाब के क्षेत्र में बहने दिया जाता है। निम्न दाब के इस क्षेत्र में द्रव बाष्पीकृत होता है जिससे ऐमोनिया गैस बनती है जो बाष्पन ऊष्मा के बराबर ऊष्मा मात्रा का अवशोषण करती है। ऊष्मा के इस अवशोषण से लवण-जल-अवगाह शीतल होता रहता है जिसमें बर्फ के खंडों में जमाये जाने वाले जल की टंकियाँ रखी रहती हैं। इसके बाद पुनः संपीडित होने के लिये गैसीय ऐमोनिया आगे बढ़ती है।

चित्र 23.3 एक आधुनिक वैद्युत प्रशीतित्र ।

सामान्य घरेलू प्रशीतित्र इसी विधि से संचालित होते हैं। चित्र 23.3 में विद्युत् द्वारा संचालित एक घरेलू प्रशीतित्र का रेखाचित्र दिया गया है। घरेलू प्रशीतित्रों में ऐमोनिया के स्थान पर अन्य पदार्थों का उपयोग होता है। इनमें से मेथिल क्लोराइड, CH_3Cl, तथा डाइक्लोरो फ्लुओरोमेथेन, CCl_2F_2, अत्यन्त प्रचलित हैं। इनमें से डाइ क्लोरो फ्लुओरोमेथेन एक बहु-प्रयुक्त प्रशीतक है क्योंकि यह विषैला नहीं होता और यदि प्रशीतन प्रणाली में से कुछ बाहर भी निकले तो कोई भय नहीं रहता।

यहाँ पर यह पूछा जा सकता है कि इस अभिक्रिया के ऊष्माशोषी होने पर भी द्रव का बाष्पन कैसे होता है? इस प्रश्न का उत्तर **प्रायिकता** पर विचार करने से प्राप्त होगा।

माना कि 10 लिटर का एक बहुत बड़ा पलिघ है और उसमें जल के कुछ अणु प्रविष्ट किये जाते हैं। हम यह भलीभाँति सोच सकते हैं कि इनमें से कोई भी जल अणु पलिघ के किसी भी स्थान में हो सकता है—यह प्रायिकता 10,000 में 1 होगी जिसके अनुसार कोई अणु पलिघ के भीतर के आयतन के किसी मिलीलिटर में स्थित होगा। किन्तु यदि पलिघ में पर्याप्त जल डाला जाय तो इसमें से कुछ का तो द्रवीकरण होगा और शेष जल बाष्प के रूप में रहा आयेगा। अब कल्पना कीजिये कि पलिघ की पेंदी में लोंदे के रूप में 1 मिली० द्रव एकत्र है। कमरे के ताप पर पलिघ में वर्तमान जल-पदार्थ अधिकांशतः द्रव जल के लोंदे के रूप में होगा और जल अणुओं का कुछ ही अंश जलबाष्प के रूप में होगा। अब, यद्यपि यह असम्भव सा प्रतीत होता है कि द्रव जल द्वारा अधिकृत आयतन में से जल अणु शेष 9,999 मिली० स्थान न घेर कर केवल 1 मिली० के सूक्ष्म आयन में ही रहें किन्तु, फिर भी, हम यह जानते हैं कि जल बाष्प द्रव जल में इसलिये संघनित होती है क्योंकि द्रव जल अधिक स्थायी दशा है। साथ ही साथ यह संघनन तब तक चालू रहता है जब तक द्रव के पृष्ठ से गैस अणुओं के टकराने और संलग्न होने का वेग द्रव के अणुओं द्वारा पृष्ठ को छोड़कर गैस रूप में निकल जाने के वेग के तुल्य नहीं हो जाता। यही साम्यावस्था दशा है। हम देखते हैं कि इस साम्यावस्था दशा में ऊर्जा के प्रभाव एवं प्रायिकता के प्रभाव के मध्य सन्तुलन रहता है जिसमें प्रथम तो अणुओं को द्रव प्रावस्था में सान्द्रित करना चाहता है जब कि दूसरा द्रव को गैस में परिवर्तित करना चाहता है। यदि पलिघ का आयतन इससे ५ गुना अधिक होता जिससे कि गैस प्रावस्था की प्रायिकता 9,999 में 1 न होकर 49,999 में 1 होती तो 5 गुने अधिक अणु द्रव प्रावस्था को त्याग करके गैसीय प्रावस्था को प्राप्त कर सकते।

फलतः हम यह देखते हैं कि प्रायिकता के इस प्रभाव से, प्रणाली के आयतन में केवल वृद्धि करके ही, अधिकाधिक द्रव को बाष्पित किया जा सकता है। उपर्युक्त प्रशीतन प्रक्रम का यही सिद्धान्त है। जब पूर्ण आयतन को संपीडक द्वारा कम कर दिया जाता है तो अधिक पदार्थ द्रव प्रावस्था में परिवर्तित होता है और जब उस पदार्थ को प्रह्रासक-वाल्व में से उच्च दाब के क्षेत्र से निम्न दाब के क्षेत्र में प्रवाहित करके आयतन को वर्द्धित होने दिया जाता है, तो अधिकाधिक पदार्थ बाष्पित होने लगता है।

विज्ञान की वह शाखा, जिसे ऊष्मागतिक रसायन कहते हैं, उसमें ऊर्जा एवं प्रायिकता के सापेक्ष प्रभावों पर विस्तार से विचार किया जाता है। अब इस बात का भी पता लग गया है कि प्रायिकता के प्रभाव को मात्रात्मक रूप में पदार्थों के एक नवीन गुणधर्म द्वारा वर्णित किया जा सकता है। यह नवीन **गुणधर्म**, जो किसी पदार्थ की विभिन्न दशाओं की प्रायिकता को प्रदर्शित करता है, **एंट्रोपी** कहलाता है।

23–6 रासायनिक अभिक्रियाओं की चालन शक्ति

आखिर रासायनिक अभिक्रिया किस कारण से आगे बढ़ती है? यह ऐसा प्रश्न है जिसे रसायनज्ञ एवं छात्र समान रूप से रासायनिक अभिक्रियाओं के अन्वेषण काल से ही उठाते आये हैं। उन्नीसवीं शती के प्रारम्भ में इसका उत्तर यह कहते हुये दिया गया कि यदि दो पदार्थों में परस्पर **रासायनिक बन्धुता** होती है तो वे अभिक्रिया करती हैं। वास्तव में 'रासायनिक बन्धुता' को निश्चयात्मक अर्थ प्रदान किये बिना और इसके मापने अथवा पहले से बताने का कोई साधन ढूंढ़े बिना इस प्रकार के उत्तर का कोई अर्थ नहीं होता था।

यह सोचा जा सकता है कि अभिक्रिया की ऊष्मा ही इसकी चालक शक्ति होती होगी और यदि उसमें से ऊष्मा निकले तो अभिक्रिया अग्रसर होगी। इसी प्रकार यह भी कहा जा सकता है कि यदि वह ऊष्मा को अवशोषित करे तो वह अग्रसर नहीं होगी। किन्तु यह विचार गलत है। ऐसी अनेक अभिक्रियायें हैं जो ऊष्मा अवशोषित करने पर भी अग्रसर होती हैं। कुछ ऐसी अभिक्रियाओं को हम प्रस्तुत अध्याय के पूर्ववर्ती अनुभागों में दे चुके हैं, और एक दूसरा उदाहरण मरक्यूरिक आक्साइड को गरम करने पर पारद तथा आक्सिजन में अपघटित होते समय ऊष्मा का अवशोषण है।

पिछले अनुभाग में हम संकेत कर चुके हैं कि किसी अभिक्रिया में ऊर्जा परिवर्तन होने के अतिरिक्त एक दूसरा भी महत्वपूर्ण कारक, प्रायिकता के रूप में हो सकता है जो अभिकारकों एवं अभिक्रियाफलों द्वारा प्रदर्शित होता है, भाग लेता है। यह प्रायिकता कारक एक राशि द्वारा वर्णित होता है जिसे **ऐंट्रापी** कहते हैं। एक ओर जहाँ रासायनिक अभिक्रिया में होने वाला ऊर्जा परिवर्तन न तो गैसों के दाब पर अधिक निर्भर करता है और न अभिक्रिया में सम्मिलित विलेयों की सान्द्रता पर ही, वहीं पर ऐंट्रापी परिवर्तन इन आंशिक दाबों एवं सान्द्रताओं पर निर्भर करता है। सामान्य रूप से, कोई भी प्रणाली स्थिर ताप पर रहने से स्थायी दशा को प्राप्त होगी जिसे साम्यावस्था की दशा कहते हैं। प्रणाली की इस दशा में अभिक्रिया में न तो आगे बढ़ने की और न पीछे हटने की अधिमान्य प्रवृत्ति होती है—अर्थात् इसमें किसी भी दिशा में चालन शक्ति नहीं होती। किन्तु यदि अभिकारकों (विलेय की या गैस की) में से किसी भी एक की सान्द्रता बढ़ा दी जाय तो चालन शक्ति प्रगट हो जाती है जिससे अभिक्रिया अग्र दिशा में तब तक अग्रसर होती रहती है जब तक कि साम्यावस्था व्यंजक जिसमें अभिकारकों एवं अभिक्रियाफलों की सान्द्रतायें अथवा दाब सम्मिलित होते हैं, फिर से अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक के बराबर नहीं हो जाता।

इन सबसे यह स्पष्ट हो जाता है कि **किसी अभिक्रिया की चालक शक्ति अभिकारकों के रासायनिक सूत्रों एवं उनके अणुओं की संरचना पर ही निर्भर न रह कर अभिकारकों एवं अभिक्रियाफलों की सान्द्रताओं पर भी निर्भर करती है।**

पिछली शताब्दी के अन्तिम चरण में यह ज्ञात हुआ कि प्रत्येक पदार्थ को एक ऊर्जा राशि प्रदान की जा सकती है जिसे **मुक्त ऊर्जा** कहते हैं, जिससे कि स्थिर ताप पर रखी गई किसी प्रणाली, में कोई अभिक्रिया उसकी मुक्त ऊर्जा में ह्रास होने के साथ ही अग्रसर होने चाहेंगी अर्थात् यदि अभिकारकों की मुक्त ऊर्जा अभिक्रियाफलों से अधिक हुई तो। **किसी पदार्थ की मुक्त ऊर्जा वह गुणधर्म है जो उस पदार्थ की परिणामी ऊर्जा (अन्तर्निहित ऊष्मा) तथा उसकी सन्निहित प्रायिकता (ऐंट्रापी) को व्यक्त करता हो।** यदि रासायनिक समीकरण में दोहरे तीर के बाईं ओर और दाईं ओर लिखे जाने वाले सूत्रों की वस्तुओं की ऐंट्रापी (प्रायिकता) समान हो तो अभिक्रिया उस दिशा की ओर अग्रसर होगी जिसमें ऊष्मा का निष्कासन हो अर्थात् ऊष्माक्षेपी दिशा में अग्रसर होगी। यदि बाईं और दाहिनी ओर की वस्तुओं की ऊर्जा समान हो तो वह अभिक्रिया निम्न प्रायिकता (ऐंट्रापी) वाली वस्तुओं की ओर से उच्चतर प्रायिकता (ऐंट्रापी) की ओर अग्रसर होगी। साम्यावस्था पर जहाँ अभिक्रिया में न तो अग्र दिशा में और न पश्च दिशा में ही अग्रसर होने की वरणात्मक प्रवृत्ति होती है वहाँ बाईं ओर और दाईं ओर की वस्तुओं की मुक्त ऊर्जा बिल्कुल समान होती हैं। **साम्यावस्था पर अभिक्रिया के साथ साथ होने वाले अन्तर्निहित ऊष्मा परिवर्तन की चालन शक्ति (पूर्ण ऊष्मा परिवर्तन) प्रायिकता परिवर्तन (ऐंट्रापी परिवर्तन) की चालन शक्ति द्वारा ठीक ठीक सन्तुलित रहती है।**

साम्यावस्था स्थिरांक एवं मुक्त ऊर्जा के सम्बन्ध की खोज के कारण रासायनिक अभिक्रियाओं को प्रणालीबद्ध करने का कार्य सुगम हो गया है। रसायनज्ञ अपनी रुचि के अनुसार चाहे जिस अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक का मान किसी निश्चित ताप पर (माना कि 25° से० पर) ज्ञात कर सकता है। यह बहुत बड़ा कार्य होगा। अनेक रासायनिक पदार्थों में से प्रत्येक का आदर्श मुक्त-ऊर्जा-मान 25° से० पर ही निश्चित करना अधिक सरल होगा। तब फिर इन मानों को मिलाकर किसी भी रासायनिक अभिक्रिया के जिसमें ये पदार्थ अभिकारक एवं अभिक्रियाफल के रूप में भाग लें, मुक्त ऊर्जा परिवर्तन को, परिकलित किया जा सकता है और फिर इससे इसी अभिक्रिया का साम्यावस्था स्थिरांक ज्ञात किया जा सकता है।

इस विधि के द्वारा प्रचारित इस महान साधारणीकरण को अगले अनुभाग में दी हुई सारणी 23.2 की परीक्षा से देखा जा सकता है। इस सारणी में केवल 27 स्थान भरे हैं जो 57 विभिन्न इलेक्ट्रान अभिक्रियाओं के अनुरूप हैं। इनमें से किन्हीं दो इलेक्ट्रान अभिक्रियाओं को मिलाने से सामान्य आक्सी-अपचयन अभिक्रिया का समीकरण प्राप्त होता है। इस प्रकार इन 57 इलेक्ट्रान-अभिक्रियाओ से $\frac{57 \times 56}{2} = 1596$ ऐसी आक्सी-अपचयन अभिक्रियायें बनाई जा सकती हैं। सारणी में दिये हुये 57 अंकों को इस प्रकार मिलाया जा सकता है कि उनके साम्यावस्था स्थिरांकों के 1596 मान प्राप्त हों। इस प्रकार इस छोटी सी सारणी के द्वारा यह पहले से बताया जा सकता है कि इन 1596 अभिक्रियाओं में से कोई भी एक अग्र दिशा में या विपरीत दिशा में चालू होगी।

इसी प्रकार की एक सारणी डब्लू० एम० लैटीमर द्वारा आक्सीकरण विभव पर लिखित पुस्तक में आठ पृष्ठों की है और इन आठ पृष्ठों में दी गई सूचनाओं के आधार पर लगभग 8,5000 अभिक्रियाओं के साम्यावस्था स्थिरांकों के मान परिकलित हो सकते हैं। इन 8,5000 अभिक्रियाओं के साम्यावस्था स्थिरांक को बताने वाली यह सारणी लैटीमर की पुस्तक-जैसे 1750 पृष्ठों में आवेगी, और साथ ही यह भी स्पष्ट है कि यदि सभी साम्यावस्था स्थिरांक एक दूसरे से स्वतंत्र हों और उन्हें प्रयोगों द्वारा पृथक्-पृथक् ज्ञात करना होता तो हम इन अभिक्रियाओं के सम्बन्ध में इतनी जानकारी एकत्र भी न कर पाते।

पदार्थों की मुक्त ऊर्जा का अध्ययन एक जटिल विषय है और सामान्य रसायन के पाठ्यक्रम में कोरी भूमिका मात्र ही दी जा सकती है। निम्न अनुभागों में आक्सी-अपचयन अभिक्रियाओं के सहगामी मुक्त ऊर्जा परिवर्तन ही दिये गये हैं। अन्य अभिक्रियाओं के लिए इसी प्रकार की विवेचना करनी होगी।

23–7 आक्सी-अपचयन विभवों की मानक सारणी

अध्याय 12 में आक्सी-अपचयन अभिक्रियाओं की विवेचना करते समय यथा-शक्ति व्यवस्थित आक्सी-अपचयन युग्मों की एक संक्षिप्त सारणी दी गई थी जिसमें प्रबलतम अपचायक का युग्म शीर्ष पर था और प्रबलतम आक्सीकारक का युग्म सबसे नीचे था।

सारणी 23.2 इस प्रकार की सारणी का विस्तृत रूप है।

इस सारणी से हम देखते हैं कि सूचीबद्ध पदार्थों में लिथियम धातु सबसे प्रबल अपचायक है और फ्लुओराइड आयन सबसे क्षीण। इसके विपरीत फ्लुओरीन सबसे प्रबल और लिथियम सबसे क्षीण आक्सीकारक है।

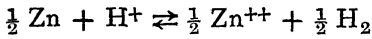
इसमें प्रत्येक युग्म के लिए मानक विभव का मान दिया हुआ है। यह विभव विचाराधीन युग्म से बने हुये विद्युत् सेल तथा मानक हाइड्रोजन युग्म $\frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons H + e^-$ द्वारा उत्पन्न होता है। इस मानक हाइड्रोजन युग्म को निर्देश विन्दु के रूप में चुना गया है जिसके लिये $E^0 = 0$ होता है।

उदाहरणार्थ, वह सेल जिसका एक इलेक्ट्रोड जिंक की पट्टिका से बना होता है और जो Zn^{++} के प्रति 1 M विलयन के सम्पर्क में रहता है तथा जिसका दूसरा इलेक्ट्रोड प्लैटिनम खण्ड से बना होता है जिस पर हाइड्रोजन के बुदबुदे उठते रहते हैं (चित्र 12.6) वह 0.762 वोल्ट विभव विकसित करेगा, जो सारणी में दिये गये मान के अनुसार $\frac{1}{2} Zn = \frac{1}{2}Zn^{++} + e^-$ युग्म का मान है।

किसी सेल का विभव अभिक्रत्य पदार्थों की सान्द्रताओं अथवा आंशिक दाबों पर निर्भर करता है। सारणी 23.2 में विलयित पदार्थों की मानक सान्द्रतायें 1 M के सन्निकट रखी गई हैं (अधिक ठीक--इकाई सक्रियता, आदर्श विलयन सिद्धान्त से विचलन के लिए संशोधन करने के उपरान्त) और गैसों का मानक दाब 1 वायुमण्डल (बहुत सूक्ष्म पदार्थों के लिये इसे आदर्श गैस नियम से विचलन के लिए संशोधित कर लिया जाता है)।

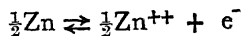
23-8 आक्सी-अपचयन युग्मों के साम्यावस्था स्थिरांक

जिंक-हाइड्रोजन सेल में काफी विद्युत् विभव, 0.762 वोल्ट, उत्पन्न होता है क्योंकि सम्पूर्ण अभिक्रिया इस प्रकार है।

$$\tfrac{1}{2} Zn + H^+ \rightleftharpoons \tfrac{1}{2} Zn^{++} + \tfrac{1}{2} H_2$$

जो जिंक धातु द्वारा हाइड्रोजन आयन के अपचयन को प्रदर्शित करती है और जिसमें दाहिनी ओर अग्रसर होने की प्रबल प्रवृत्ति होती है। और उस सेल में जो इस प्रकार बना होता है कि इलेक्ट्रान अभिक्रियायें पृथक् इलेक्ट्रोडों पर घटित हों, इस प्रवृत्ति के फलस्वरूप इलेक्ट्रोड अभिक्रिया द्वारा इलेक्ट्रान एक इलेक्ट्रोड की ओर ठेले जाते हैं और दूसरे से बाहर निकाल लिये जाते हैं। यह स्पष्ट है कि सम्पूर्ण अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक $K = \frac{[Zn^{++}]^{\frac{1}{2}}\, pH_2^{\frac{1}{2}}}{[H^+]}$ का मान अभिक्रिया के दाईं ओर अग्रसर होने की प्रवृत्ति के अनुसार काफी बड़ा होना चाहिए।

अर्द्ध शताब्दी पूर्व ऊष्मागतिकी के नियमों के अनुसार भौतिक रसायनज्ञों ने यह प्रदर्शित किया था कि सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक को सेल के विभव द्वारा परिकलित किया जा सकता है। वास्तव में, सारणी 23.2 में दिये हुये युग्मों के मानक विभवों से हम इन युग्मों के साम्यावस्था स्थिरांक मानों को परिकलित कर सकते हैं। ये मान भी इसी सारणी में दिये हुये हैं।

आक्सी-अपचयन युग्मों के साम्यावस्था स्थिरांकों के अर्थ को कतिपय उदाहरणों की विवेचना द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है।

$$\tfrac{1}{2}Zn \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}Zn^{++} + e^-$$

इस युग्म का स्थिरांक, $K = 6.5 \times 10^{12}$ दिया हुआ है। इस अभिक्रिया के लिये साम्यावस्था व्यंजक को अध्याय 20 में दी गई प्रथा के अनुसार लिखा जा सकता है :

$$K = [Zn^{++}]^{\frac{1}{2}}[e^-]$$

([Zn] पद हर के रूप में नहीं आता क्योंकि निश्चित ताप पर क्रिस्टलीय पदार्थ की सक्रियता स्थिर रहती है और प्रथा के अनुसार इसे इकाई के तुल्य मान लिया जाता है)। इसी गुणनफल का मान 6.5×10^{12} है।

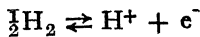
सारणी 23–2

मानक आक्सीकरण-अपचयन विभव एवं साम्यावस्था स्थिरांक

दिये गये मान 25° से० ताप पर जलीय विलयन की मानक सान्द्रता 1M तथा गैसों के मानक दाब 1 वायु० के अनुसार हैं।

	E^0	K
$Li \rightleftharpoons Li^+ + e^-$	3.05	4×10^{50}
$Cs \rightleftharpoons Cs^+ + e^-$	2.92	1×10^{49}
$Rb \rightleftharpoons Rb^+ + e^-$	2.92	1×10^{49}
$K \rightleftharpoons K^+ + e^-$	2.92	1×10^{49}
$\frac{1}{2}Ba \rightleftharpoons \frac{1}{2}Ba^{++} + e^-$	2.90	5×10^{48}
$\frac{1}{2}Sr \rightleftharpoons \frac{1}{2}Sr^{++} + e^-$	2.89	4×10^{48}
$\frac{1}{2}Ca \rightleftharpoons \frac{1}{2}Ca^{++} + e^-$	2.87	2×10^{48}
$Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$	2.712	4.0×10^{45}
$\frac{1}{3}Al + \frac{4}{3}OH^- \rightleftharpoons \frac{1}{3}Al(OH)_4^- + e^-$	2.35	3×10^{39}
$\frac{1}{2}Mg \rightleftharpoons \frac{1}{2}Mg^{++} + e^-$	2.34	2×10^{39}
$\frac{1}{2}Be \rightleftharpoons \frac{1}{2}Be^{++} + e^-$	1.85	1×10^{31}
$\frac{1}{3}Al \rightleftharpoons \frac{1}{3}Al^{+++} + e^-$	1.67	1×10^{28}
$\frac{1}{2}Zn + 2OH^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Zn(OH)_4^{--} + e^-$	1.216	2.7×10^{20}
$\frac{1}{2}Mn \rightleftharpoons \frac{1}{2}Mn^{++} + e^-$	1.18	7×10^{19}
$\frac{1}{2}Zn + 2NH_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2}Zn(NH_3)_4^{++} + e^-$	1.03	2×10^{17}
$Co(CN)_6^{----} \rightleftharpoons Co(CN)_6^{---} + e^-$	0.83	1×10^{14}
$\frac{1}{2}Zn \rightleftharpoons \frac{1}{2}Zn^{++} + e^-$	.762	6.5×10^{12}
$\frac{1}{3}Cr \rightleftharpoons \frac{1}{3}Cr^{+++} + e^-$	.74	3×10^{12}
$\frac{1}{2}H_2C_2O_4(aq) \rightleftharpoons CO_2 + H^+ + e^-$	.49	2×10^{8}
$\frac{1}{2}Fe \rightleftharpoons \frac{1}{2}Fe^{++} + e^-$	.440	2.5×10^{7}
$\frac{1}{2}Cd \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cd^{++} + e^-$	.402	5.7×10^{6}
$\frac{1}{2}Co \rightleftharpoons \frac{1}{2}Co^{++} + e^-$	.277	4.5×10^{4}
$\frac{1}{2}Ni \rightleftharpoons \frac{1}{2}Ni^{++} + e^-$	.250	1.6×10^{4}
$I^- + Cu \rightleftharpoons CuI(s) + e^-$	.187	1.4×10^{3}
$\frac{1}{2}Sn \rightleftharpoons \frac{1}{2}Sn^{++} + e^-$	.136	1.9×10^{2}
$\frac{1}{2}Pb \rightleftharpoons \frac{1}{2}Pb^{++} + e^-$	.126	1.3×10^{2}
$\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$	.000	1
$\frac{1}{2}H_2S \rightleftharpoons \frac{1}{2}S + H^+ + e^-$	−0.141	4.3×10^{-3}
$Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{++} + e^-$	−0.153	2.7×10^{-3}
$\frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}H_2SO_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2}SO_4^{--} + 2H^+ + e^-$	−0.17	1×10^{-3}
$\frac{1}{2}Cu \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cu^{++} + e^-$	−0.345	1.6×10^{-6}
$Fe(CN)_6^{----} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{---} + e^-$	−0.36	9×10^{-7}
$I^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + e^-$	−0.53	1×10^{-9}
$MnO_4^{--} \rightleftharpoons MnO_4^- + e^-$	−0.54	1×10^{-9}
$\frac{4}{3}OH^- + \frac{1}{3}MnO_2 \rightleftharpoons \frac{1}{3}MnO_4^- + \frac{2}{3}H_2O + e^-$	−0.57	3×10^{-10}
$\frac{1}{2}H_2O_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + H^+ + e^-$	−0.682	3.5×10^{-12}
$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + e^-$	−0.771	1.1×10^{-13}
$Hg \rightleftharpoons \frac{1}{2}Hg_2^{++} + e^-$	−0.799	3.7×10^{-14}
$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	−0.800	3.5×10^{-14}
$H_2O + NO_2 \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+ + e^-$	−0.81	3×10^{-14}
$\frac{1}{2}Hg \rightleftharpoons \frac{1}{2}Hg^{++} + e^-$	−0.854	4.5×10^{-15}
$\frac{1}{2}Hg_2^{++} \rightleftharpoons Hg^{++} + e^-$	−0.910	5.0×10^{-16}
$\frac{1}{2}HNO_2 + \frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}NO_3^- + H^+ + e^-$	−0.94	2×10^{-16}
$NO + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + H^+ + e^-$	−0.99	2×10^{-17}
$\frac{1}{2}ClO_3^- + \frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}ClO_4^- + H^+ + e^-$	−1.00	2×10^{-17}
$Br^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + e^-$	−1.065	1.3×10^{-18}
$H_2O + \frac{1}{2}Mn^{++} \rightleftharpoons \frac{1}{2}MnO_2 + 2H^+ + e^-$	−1.23	2×10^{-21}
$Cl^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$	−1.358	1.5×10^{-23}
$\frac{7}{6}H_2O + \frac{1}{3}Cr^{+++} \rightleftharpoons \frac{1}{6}Cr_2O_7^{--} + \frac{7}{3}H^+ + e^-$	−1.36	1×10^{-23}
$\frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{6}Cl^- \rightleftharpoons \frac{1}{6}ClO_3^- + H^+ + e^-$	−1.45	4×10^{-25}
$\frac{1}{3}Au \rightleftharpoons \frac{1}{3}Au^{+++} + e^-$	−1.50	6×10^{-26}
$\frac{4}{5}H_2O + \frac{1}{5}Mn^{++} \rightleftharpoons \frac{1}{5}MnO_4^- + \frac{8}{5}H^+ + e^-$	−1.52	3×10^{-26}
$\frac{1}{2}Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + H^+ + e^-$	−1.63	4×10^{-28}
$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2O_2 + H^+ + e^-$	−1.77	2×10^{-30}
$Co^{++} \rightleftharpoons Co^{+++} + e^-$	−1.84	1×10^{-31}
$F^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}F_2 + e^-$	−2.65	4×10^{-44}

किन्तु इसका कोई उपयोग तब तक नहीं हो सकता जब तक कि $[e^-]$ राशि का मान, जो इलेक्ट्रान सान्द्रता है, नहीं निकाल लिया जाता अथवा इसे बहिष्कृत नहीं कर दिया जाता। इसे वहिष्कृत करने के लिए इस युग्म को दूसरे युग्म से संयोजित कर दिया जताा है। इस प्रकार से

$$\tfrac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$$

अभिक्रिया में K का मान सारणी के अनुसार 1 है (जो $E^0=0$ के संगत है) जिससे

$$\frac{[H^+]\,[e^-]}{pH_2^{\frac{1}{2}}}=1$$

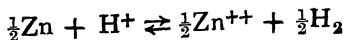
इसके द्वारा ऊपर के समीकरण को विभाजित करने पर हमें

$$\frac{[Zn^{++}]^{\frac{1}{2}}[e^-]}{[H^+]\,[e^-]/pH_2^{\frac{1}{2}}}=\frac{6.5\times10^{12}}{1}$$

प्राप्त होता है। अब $[e^-]$ को काट देने से हमें निम्न परिणाम मिलता है :

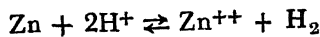
$$\frac{[Zn^{++}]^{\frac{1}{2}}pH_2^{\frac{1}{2}}}{[H^+]}=6.5\times10^{12}$$

यह साम्यावस्था समीकरण है जो निम्न अभिक्रिया के अनुसार है :

$$\tfrac{1}{2}Zn + H^+ \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}Zn^{++} + \tfrac{1}{2}H_2$$

अब यदि सुभीते के लिये हम साम्यावस्था व्यंजक का वर्ग कर लें तो हमें

$$\frac{[Zn^{++}]pH_2}{[H^+]^2}=42\times10^{24}$$

प्राप्त होगा जो

$$Zn + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{++} + H_2$$

अभिक्रिया के संगत है।

इससे हमें यह पता चलता है कि अम्ल के साथ जिंक (यशद) की अभिक्रिया में हाइड्रोजन का साम्यावस्था दाब अत्यन्त उच्च है और हाइड्रोजन के दाब को बढ़ाकर इस अभिक्रिया को रोका नहीं जा सकता। किन्तु यह तब तक चालू रहेगी जब तक समस्त जिंक विलयित नहीं हो जाता।

दूसरी ओर, टिन (वंग) का साम्यावस्था व्यजक

$\frac{[Sn^{++}]pH_2}{[H^+]^2}=(2\times10^2)^2=4\times10^4$ है। अतः उदाहरण के रूप में, $[Sn^{++}]=1$, $pH_2=4$ वायु० तथा $[H^+]=0.01$ होने पर साम्यावस्था प्राप्त होगी।

इस सारणी के और अधिक उपयोगों के उदाहरण अगले अनुभागों में दिये गये हैं।

आपने ध्यान दिया होगा कि सारणी 23.2 में सभी इलेक्ट्रान अभिक्रियायें इस प्रकार से लिखी गई हैं कि केवल एक इलेक्ट्रान उत्पन्न हो। यह केवल सुविधा की दृष्टि से किया गया है। इस मान्यता के आधार पर K के दो मानों के अनुपात से अभिक्रिया का साम्यावस्था स्थिरांक प्राप्त होता है जो एक युग्म के समीकरण को दूसरे युग्म के समीकरण से घटाने पर प्राप्त होता है। कभी-कभी समीकरण की भिन्नों को एक उपयुक्त गुणनखण्ड द्वारा गुणा करके सम कर लिया जाता है। ऐसा करने के लिए साम्यावस्था को इस गुणनखण्ड के तुल्य घातांक

से वर्द्धित करते हैं जैसा कि ऊपर दिये गये उदाहरणों एवं साम्यावस्था स्थिरांक की परिभाषा से हमें पहले ही ज्ञात है।

23-9 मानक आक्सी-अपचयन विभवों के उपयोग को प्रदर्शित करने वाले उदाहरण

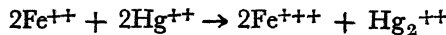
मानक आक्सी-अपचयन विभवों की सारणी के अनुसार रासायनिक अभिक्रियाओं से सम्बन्धित अनेक प्रश्नों का उत्तर दिया जा सकता है। विशेषत: यह निश्चित किया जा सकता है कि अमुक आक्सीकारक तथा अमुक अपचायक काफी सीमा तक अभिक्रिया कर सकेंगे अथवा नहीं और सम्भव अभिक्रिया की सीमा को पहले से ही बताया जा सकता है। किन्तु यह नहीं बताया जा सकता कि निश्चित अवस्थाओं पर कोई अभिक्रिया पर्याप्त वेग से अग्रसर होगी ही। **यह सारणी रासायनिक साम्यावस्था की दशा के सम्बन्ध में ही सूचना प्रदान करती है, साम्यावस्था तक पहुँचने के वेग के सम्बन्ध में नहीं।** इस कारण से इस सारणी का उपयोग उन अभिक्रियाओं के सम्बन्ध में अभिक्रिया के सीमा सम्बन्धी प्रश्नों के उत्तर देने में उपयोगी है, जिनके लिये हम यह जानते हैं कि वे घटित होती हैं। किन्तु सारणी यह भी बताने में उपयोगी है कि दशाओं को परिवर्तित करने पर अभिक्रिया चालू हो सकती है या नहीं।

उदाहरण 1 : फेरीसायनाइड आयन फेरिक आयन की अपेक्षा प्रबलतर आक्सीकारक है या क्षीणतर ?

हल : सारणी से हम यह देख सकते हैं कि फेरोसायनाइड-फेरीसायनाइड विभव फेरस-फेरिक विभव की अपेक्षा उच्चतर है अत: फेरोसायनाइड आयन फेरस आयन की अपेक्षा प्रबलतर अपचायक है और फेरीसायनाइड आयन फेरिक आयन की अपेक्षा एक क्षीणतर आक्सीकारक।

उदाहरण 2 : क्या फेरस सल्फेट और मरक्यूरिक सल्फेट को मिलाने पर अभिक्रिया होगी ?

हल : फेरस-फेरिक युग्म का विभव 0.771 वोल्ट है और मरक्यूरस-मरक्यूरिक युग्म का विभव 0.910 वोल्ट। अत: यह युग्म दोनों युग्मों में से अधिक आक्सीकारक है

$$2Fe^{++} + 2Hg^{++} \rightarrow 2Fe^{+++} + Hg_2^{++}$$

और उपर्युक्त अभिक्रिया घटित होकर पूर्णता को प्राप्त होगी।

उदाहरण 3 : फेरस सल्फेट और मरक्यूरिक क्लोराइड के विलयनों को मिलाने पर क्या होगा ?

हल : उपर्युक्त आक्सी-अपचयन अभिक्रिया घटित होगी और साथ ही, जब अत्यल्प विलेय लवण Hg_2Cl_2 का विलेयता गुणनफल सन्निकट आ पहुँचता है तो यह पदार्थ अवक्षिप्त हो जावेगा जिससे $[Hg_2^{++}]$ सान्द्रता निम्न रहेगी और पूर्ववर्ती उदाहरण की अपेक्षा इसमें आक्सीकरण-अपचयन अभिक्रिया अधिकाधिक पूर्णता को प्राप्त होगी।

उदाहरण 4 : पोटैसियम परमैंगनेट के उत्पादन के समय मैंगनेट आयन वाले विलयन को क्लोरीन द्वारा आक्सीकृत करते हैं। क्या ब्रोमीन अथवा आयोडीन भी उसी प्रकार से प्रभावी होंगे ?

हल : सारणी से E^0 तथा K के निम्न मान प्राप्त होंगे :

		E^0	K
MnO_4^{--}	$\rightleftharpoons MnO_4^- + e^-$	—0.54	1×10^{-9}
Cl^-	$\rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$	—1.358	2×10^{-23}
Br^-	$\rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + e^-$	—1.065	1×10^{-18}
I^-	$\rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + e^-$	—0.535	1×10^{-9}

आयोडीन का मान मैंगनेट-परमैंगनेट के इतने सन्निकट है कि आयोडीन द्वारा प्रभावी आक्सीकरण नहीं हो पावेगा अतः आयोडीन सन्तोषप्रद नहीं होगा। ब्रोमीन अनिवार्यतः पूर्ण अभिक्रिया को सम्पन्न करेगा और ऐसी दशा में यह क्लोरीन के ही समान प्रभावी होगा। किन्तु इसका मूल्य दस गुना होने के कारण इसका प्रयोग नहीं करना चाहिए।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य एवं शब्द

रासायनिक अभिक्रिया की अनुगामी ऊष्मा। ऊष्मा रसायन, ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया, ऊष्माशोषी अभिक्रिया। अभिक्रिया-ऊष्मा की परिभाषा। अन्तर्निहित ऊष्मा। संभवन ऊष्मा। दहन-ऊष्मा। खाद्यों के ऊष्मा-मान। उदासीनीकरण ऊष्मा। उत्पादन ऊष्मा और परमाणुओं की संगत विद्युत्ऋणात्मकता। उच्च तापों एवं निम्न तापों का उत्पादन।

रासायनिक अभिक्रियाओं में ऊष्मा कारक (पूर्ण ऊष्मा), तथा प्रायिकता कारक (ऐंट्रापी)। रासायनिक अभिक्रियाओं की चालन शक्ति—मुक्त ऊर्जा। आक्सी-अपचयन विभव और उनके उपयोग।

अभ्यास

23.1 एक विसंवाही बोतल में भरे हुए हाइड्रोजन परऑक्साइड के 3% विलयन (भार के अनुसार) में सूक्ष्म मात्रा में उत्प्रेरक (MnO_2) डालकर उसका अपघटन किया गया। विलयन कितना उष्ण होगा ? H_2O_2 (जलीय) की संभवन ऊष्मा 45.65 किलोकैलारी/मोल है।

23.2 NO तथा NO_2 की ग्रामाणुक संभवन ऊष्मायें क्रमशः –21.5 किलोकै० तथा–7.43 किलोकैलारी हैं। $2NO+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2NO_2$ अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी होगी या ऊष्माशोषी ? इसकी अभिक्रिया ऊष्मा क्या होगी ?

23.3 इस अध्याय में दिये गये आँकड़ों से निम्न सारणी में अंकित खाद्यों के संघटन द्वारा खाद्यों का कैलारी मान परिकलित कीजिये :

	भार के अनुसार प्रतिशत		
	प्रोटीन	वसा	कार्बोहाइड्रेट
अमेरिकी पनीर	28.8	35.9	9.3
पूर्ण दुग्ध	3.3	4.0	5.0
श्वेत रोटी	9.3	1.2	52.2
मक्खन	1.0	85.0	
आलू	2.5	0.1	20.3

23.4 मेथिल ऐलकोहल से मेथेन बनाने की हाइड्रोजनीकरण-ऊष्मा क्या होगी ? मेथिल ऐलकोहल तथा मेथेन की दहन ऊष्मायें क्रमशः 182.6 तथा 213.0 किलोकैलारी /मोल हैं।

23.5 मैंगनस आयन को परमैंगनेट आयन में आक्सीकृत करने के लिये किन आक्सीकारकों को चुना जाय ?

23.6 निम्न अभिक्रिया का साम्यावस्था स्थिरांक परिकलित कीजिये :

$$Ni + Cd^{++} \rightarrow Ni^{++} + Cd$$

23.7 हाइड्रोजन परऑक्साइड के आक्सिजन तथा जल में अपघटित होने के साम्यावस्था स्थिरांक का परिकलन कीजिये।

23.8 क्या परमैंगनेट अनुमापन में फेरिक आयन को फेरस में अपचित करने के लिये जिंक के स्थान पर कैडमियम को प्रयुक्त किया जा सकता है ? क्या धात्विक लोह स्वयं इस कार्य के लिये अपचायक के रूप में प्रयुक्त हो सकता है ?

23.9 समाक्षारीय विलयन (पी-एच 14) की अपेक्षा अम्लीय विलयन (पी-एच O) में व्यवहृत होने पर ऐल्यूमिनियम प्रबल अपचायक होगा या क्षीणतर अपचायक ?

23.10 यदि हाइपोक्लोरस अम्ल और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के विलयन मिलाये जायँ तो क्या क्लोरीन उन्मुक्त होगी ? यदि सोडियम हाइपोक्लोराइट और सोडियम क्लोराइड विलयन मिलाये जायँ तो ? व्याख्या कीजिए।

23.11 क्या अम्ल विलयन में H_2S फेरिक आयन को अपचित कर सकता है ? और क्यूप्रिक आयन को ? मरक्यूरिक आयन को ?

23.12 ब्रोमीन तथा आयोडाइड से संतृप्त जलीय विलयन में ब्रोमाइड आयन और आयोडाइड आयन की सान्द्रताओं में क्या अनुपात होगा ?

23.13 यदि यह मान लिया जाय कि खाद्य के दहन से उन्मुक्त समस्त ऊष्मा-ऊर्जा कार्य सम्पन्न करने में प्रयुक्त हो जाती है तो 200 पौंड भार के मनुष्य को 4000 फुट ऊँची पहाड़ी चढ़ने में कितनी खाद्य-मात्रा की (जैसे वसा की) आवश्यकता पड़ेगी।

23.14 एक व्यक्ति, जिसे व्यायाम और नियमित आहार से कुरुचि है, प्रति दिन 1 गैलन हिम जल पीकर भार कम करने का निश्चय करता है। उसके सामान्य दैनिक आहार का कैलारी-मान 3000 किलोकैलारी था। इसके कितने अंश को वह हिमजल के उष्णन में उपयोग में लाता होगा जिससे कि उसका ताप शरीर के ताप, 37°, के बराबर हो जाय ?

23.15 H_2O (गैस) की संभवन ऊष्मा 57.80 किलोकैलारी/मोल और भाप की ऊष्मा धारिता लगभग 0.50 कैलारी/ग्रा० है। वह उच्चतम ताप बताइये जिसकी आशा एक आक्सिजन-हाइड्रोजन ज्वाला से की जाती है ? व्यवहार में इतना ताप न उपलब्ध होने का एक कारण यह है कि अत्यन्त उच्च ताप पर जल का आंशिक वियोजन हाइड्रोजन तथा आक्सिजन में हो जाता है।

23.16 उस तत्व का सही परमाणु भार निकालिये जिसकी ऊष्मा धारिता, ठोस तात्विक पदार्थ के रूप में 0.092 कैलारी/ग्रा० है और जिसके आक्साइड में 11.18% आक्सिजन है। (आपको ड्यूलों तथा पेती के नियम का उपयोग करना होगा)

23.17 एक धातु का टुकड़ा जिसका भार 100 ग्राम है और ताप 120° से०, एक लिटर जल में गिरा दिया जाता है जिसका ताप 20.00° से० है। यदि अन्तिम ताप 20.53° से० हो तो इस धातु का सन्निकट परमाणु भार क्या होगा?

23.18 सारणी का सहारा लिये बिना, ऐल्यूमिनियम, लोह तथा सीस की ऊष्मा-धारिता ज्ञात कीजिये।

संदर्भ ग्रंथ :

एफ० आर० बिचोस्की तथा एफ० डी० रोसिनी कृत The Thermochemistry of Chemical Substances. (रेनहोल्ड पब्लिशिंग कार्पोरेशन, न्यूयार्क, 1936)।

एफ० डी० रोसिनी तथा अन्य कृत Selected Values of Chemical Thermodynamic properties. ब्यूरो आफ स्टैंडर्डस का परिपत्र नं० 500, 1952।

डब्लू० एम० लैटीमर तथा जे० एच० हिल्डेब्रांड कृत The Reference Book of Inorganic Chemistry. (मैकमिलन कम्पनी, न्यूयार्क, 1951)।

डब्लू० एम० लैटीमर कृत The Oxidation States of Elements and their Potentials in Aqueous Solutions. प्रेंटिस हाल, न्यूयार्क, 1952। इसमें आक्सीकरण विभवों एवं साम्यावस्था स्थिरांकों का अत्यन्त उपयोगी एवं लाभदायक सर्वेक्षण दिया हुआ है।

५

धातुयें, मिश्रधातुयें एवं धातुओं के यौगिक

इस पुस्तक के पंचम खण्ड में 24वें अध्याय से लेकर 29वें अध्याय तक हैं जिनमें अनेक पदार्थों के गुणधर्मों का वर्णन किया गया है।

अध्याय 24 का सम्बन्ध धातुओं एवं मिश्रधातुओं की प्रकृति से है। रसायन का यह अंग अत्यधिक व्यावहारिक महत्व का है भी। आटोमोबाइल, वायुयान, जेट मोटर, उच्च अट्टालिकायें तथा अन्य वस्तुयें जो हमारी सभ्यता की विशिष्टतायें हैं उनका विकास ज्ञात मिश्रधातुओं के गुणधर्मों द्वारा ही सम्भव हो सका है और धातु-विज्ञान की प्रगति के फलस्वरूप ही प्रविधि की सामान्य प्रगति सम्भव हो सकी है। अपने आधुनिक इलेक्ट्रानीय रूप में संयोजकता का सामान्य सिद्धान्त अधातुओं के साथ धातुओं के और अधातुओं के साथ अधातुओं के यौगिकों की विवेचना में व्यवहृत किया जा सकता है। किन्तु इस सिद्धान्त के द्वारा धातुओं के साथ धातुओं के यौगिकों का जो अनेक मिश्रधातुओं में विद्यमान रहते हैं, सन्तोषजनक ढंग से निर्णय नहीं किया जा सका। फलतः अध्याय 24 में धातुओं एवं मिश्रधातुओं की प्रकृति से सम्बन्धित विवेचना अपूर्ण ही है। फिर भी, इस अपूर्णता के होते हुए भी वर्तमान अवस्था में इंजीनियरी के क्षेत्र में धातु विज्ञान बड़ा महत्व है क्योंकि यह धात्विक पदार्थों पर ही अवलम्बित है।

प्रकृति में धातुओं के स्रोत अयस्क ही हैं। अयस्कों से धातुओं की प्राप्ति और उनका परिष्कार, ये धातुकर्म के क्षेत्र का निर्माण करते हैं। अध्याय 25 में धातुकर्म के रासायनिक पहलुओं की विवेचना दी गई है।

अध्याय 26 का विषय है I, II, III, तथा IV समूहों के तत्वों के रसायन का ज्ञान। यह अत्यन्त रोचक बात है कि आवर्त सारणी का केन्द्रीय समूह, IV समूह, कार्बनिक और अकार्बनिक जगत दोनों ही के लिये अत्यन्त महत्वपूर्ण है। इस समूह का प्रथम तत्व, कार्बन, उन सहस्रों पदार्थों में वर्तमान है जो जीवित प्राणियों की विशिष्टतायें हैं। और इस समूह का दूसरा तत्व, सिलिकान, पृथ्वी की पपड़ी को निर्मित करने वाली अधिकांश वस्तुओं में विद्यमान है। अधिकांश शैल एवं खनिज सिलिकेट होते हैं जो सिलिकान के यौगिक हैं और जिनमें आक्सिजन तथा एक या एक से अधिक धात्विक तत्व होते हैं। इस अध्याय में सिलिकेटों एवं सिलिकान के अन्य यौगिकों की प्रकृति की विवेचना प्रस्तुत की गई है।

व्यावहारिक महत्व के अन्य सिलिकेट पदार्थों, की भी विवेचना की गई है। इनमें काँच एवं सीमेंट सम्मिलित हैं।

अध्याय 27, 28 तथा 29 में कतिपय संक्रमण तत्वों के रसायन की चर्चा है। अध्याय 27 में लोह, कोबाल्ट, निकेल तथा प्लैटिनम धातुओं; अध्याय 28 में ताम्र, जिंक (यशद), गैलियम एवं उनके सगोत्रियों; और अध्याय 29 में टाइटैनियम, वैनैडियम, क्रोमियम तथा मैंगनीज एवं सम्बन्धित धातुओं की विवेचना की गई है।

२४

धातुओं और मिश्रधातुओं की प्रकृति

24-1 धात्विक तत्व

एक सौ प्राथमिक पदार्थों में से लगभग 76 धातुयें हैं। धातु वह पदार्थ है जिसकी विद्युत् एवं ताप चालकतायें उच्च हों, जिसमें अभिलक्षणिक कान्ति (धात्विक) हो, हथौड़े से कूटकर जिसकी पट्टियाँ बनाई जा सकें (जो घातवर्ध्य हो), जिसके तार खींचे जा सकें (तन्य हो)। इसके अतिरिक्त ताप का ह्रास होने पर जिसकी विद्युत्चालकता में वृद्धि भी हो।*

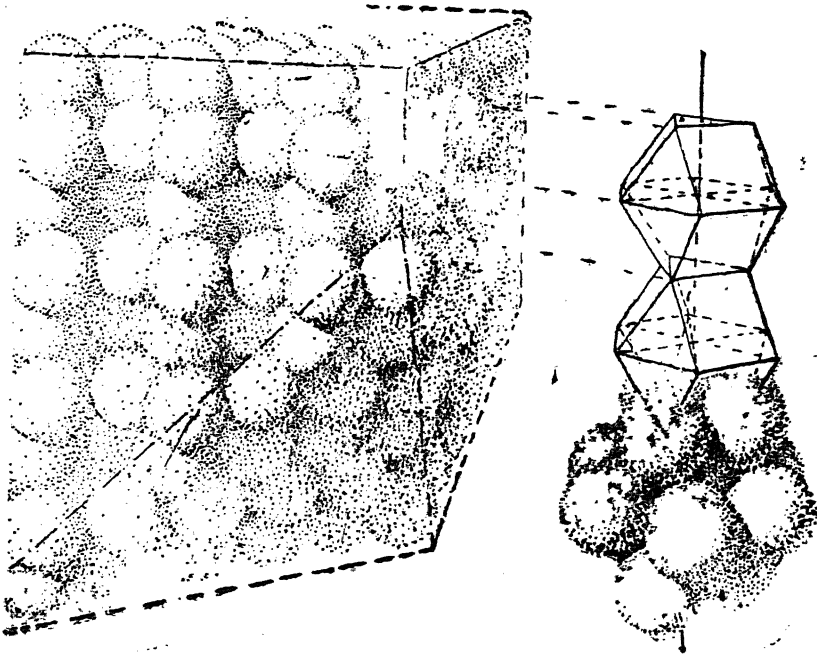
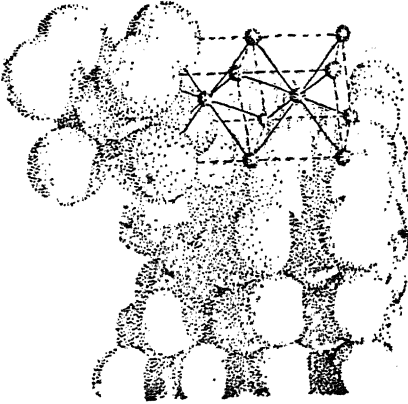
लिथियम तथा बेरिलियम आवर्त सारणी के प्रथम लघु आवर्त में; सोडियम, मैगनीशियम तथा ऐल्यूमिनियम द्वितीय लघु आवर्त में; पोटैसियम से लेकर गैलियम तक के 13 तत्व प्रथम दीर्घ आवर्त में; रुबीडियम से लेकर ऐंटीमनी तक के 15 तत्व द्वितीय दीर्घ आवर्त में; सीज़ियम से लेकर बिस्मथ तक के 29 तत्व प्रथम अतिदीर्घ आवर्त (14 दुर्लभ मृदा धातुओं के सहित) में और फ्रैंसियम से लेकर तत्व 100 तक के 12 तत्व—ये सभी धात्विक तत्वों में सम्मिलित हैं।

स्वयं धातुयें एवं उनकी मिश्रधातुयें अपने विशिष्ट धात्विक गुणधर्मों के कारण मनुष्य के लिए अत्यन्त उपयोगी हैं। यह आधुनिक सभ्यता लोह तथा इस्पात पर अवलम्बित है और जितने भी मिश्रधातु के मूल्यवान इस्पात बनाये जाते हैं उनमें लोह के साथ वैनैडियम, क्रोमियम, मैंगनीज़, कोबाल्ट, निकेल, मालिब्डनम, टंगस्टन तथा अन्य धातुयें मिली रहती हैं। इन

*कभी कभी तत्वों को धातु, उपधातु अथवा अधातु में वर्गीकृत करते समय कठिनाई होती है। उदाहरणार्थ, वंग (टिन) नामक तत्व दो रूपों में पाया जाता है, जिनमें से सामान्य रूप, जिसे श्वेत टिन कहते हैं, धातु है जब कि दूसरे में, जिसे धूसर टिन कहते हैं उपधातु के गुणधर्म पाये जाते हैं। आवर्त सारणी में इसके बाद ऐंटीमनी तत्व आता है जो केवल एक ही क्रिस्टलीय रूप में पाया जाता है जिसमें धातु जैसे विद्युत एवं तापिक गुणधर्म होते हैं; धात्विक कांति भी होती है किन्तु वह अत्यन्त घातवर्ध्य तथा तन्य न होकर अत्यन्त भंगुर होता है। यद्यपि ऐंटीमनी को कभी कभी उपधातुओं के साथ वर्गीकृत किया जाता है किन्तु हम ऐंटीमनी तथा टिन दोनों को धातु के रूप में मानेंगे।

मिश्रधातुओं का महत्व मुख्यतः उनकी कठोरता एवं शक्ति के ही कारण है। ये गुणधर्म इन धातुओं के परमाणुओं के मध्य अत्यन्त शक्तिशाली बन्धों के परिणामस्वरूप होते हैं। इस कारण से धातुओं तथा मिश्रधातुओं में उन बलों की प्रकृति को जान लेना रुचिकर होगा जो धातु के परमाणुओं को परस्पर बाँधे रहते हैं।

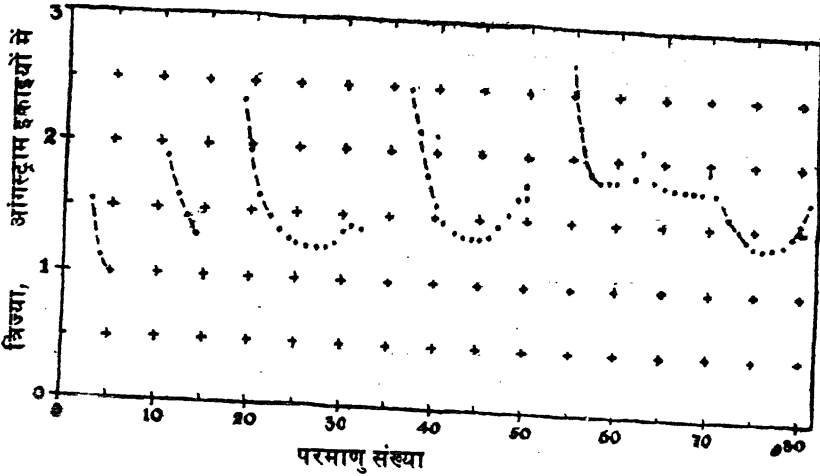
24–2 धातुओं की संरचना

किसी अधातु अथवा उपधातु में उन परमाणुओं की संख्या जो प्रत्येक परमाणु के निकटतम पड़ोसी के रूप में होते हैं, उसकी सहसंयोजकता द्वारा निर्धारित होती है। उदाहरणार्थ, आयोडीन क्रिस्टल में, एक-संयोजक आयोडीन परमाणु के निकट केवल एक ही आयोडीन परमाणु होता है। यह क्रिस्टल द्रव आयोडीन तथा आयोडीन बाष्प की ही भाँति द्विपरमाणुक अणुओं से बना होता है। गंधक के क्रिस्टल में S_8 अणु होते हैं जिनमें से प्रत्येक गंधक परमाणु के दो निकटतम पार्श्ववर्ती होते हैं जिनसे वह अपने दो सहसंयोजक बन्धों में से प्रत्येक के द्वारा दोनों से जुड़ा होता है। हीरे में चतुः संयोजक कार्बन परमाणु के चार निकटतम पार्श्ववर्ती होते हैं। इसके विपरीत पोटैसियम धातु में पोटैसियम परमाणु, कैल्सियम धातु में कैल्सियम परमाणु तथा टाइटैनियम धातु में टाइटनियम परमाणु के एक, दो तथा चार निकटतम पार्श्ववर्ती न होकर इनके बदले आठ या बारह निकटतम पार्श्ववर्ती होते हैं, यद्यपि उनके परमाणुओं में क्रमशः एक, दो तथा चार वाह्य इलेक्ट्रान रहते हैं। हम यह कह सकते हैं कि

चित्र 24.1 गोलों की षड्भुजीय घन संकुलित व्यवस्था। अनेक धातुयें इस प्रकार की संरचना में क्रिस्टलित होती है।

चित्र 24-2 ऐल्फा-लोह में परमाणुक व्यवस्था (केन्द्र पिण्ड संकेद्रित व्यवस्था) ।

किसी धातु की विशेषता यह होती है कि उसके प्रत्येक परमाणु के कई पार्श्ववर्ती होते हैं और इसके साथ ही साथ लघु अन्तरापरमाणुक दूरियों की संख्या संयोजकता इलेक्ट्रानों की संख्या से बड़ी होती है।

अधिकांश धातुयें इस प्रकार की परमाणविक व्यवस्था के साथ क्रिस्टलित होती हैं कि प्रत्येक परमाणु अपने चारों ओर उच्चतम संख्या में इतने परमाणुओं को समेट लेता है जितने कि ज्यामिति के अनुसार सम्भव हो सकें। सामान्य धात्विक संरचनायें दो हैं जो स्थिर आकार के गोलों के निकटतम सम्भव संकुलन के संगत होती हैं। इनमें से एक घन निकतमट संकुल संरचना है जिसकी विवेचना अध्याय 2 में की जा चुकी है। दूसरी संरचना, जिसे षट्फलकीय निकटतम संकुलन कहते हैं, चित्र 24.1 में प्रदर्शित है। यह घन निकटतम संकुलित संरचना के बिल्कुल सदृश है। प्रत्येक परमाणु 12 समस्थित पार्श्ववर्तियों द्वारा घिरा होता है किन्तु फिर भी इन पार्श्ववर्तियों की व्याख्या घन निकटतम संकुलन से कुछ-कुछ भिन्न होती है। 76 धातुओं में से लगभग 50 में या तो घन निकटतम संकुलित संरचना होती है, अथवा षट्फलकीय निकटतम संकुलित संरचना अथवा दोनों ही।

लगभग 20. धातुओं द्वारा एक दूसरी सामान्य संरचना धारण की जाती है जो पिंड केन्द्रित घन संरचना है। चित्र 24.2 में प्रदर्शित इस संरचना में प्रत्येक परमाणु के आठ निकतम पार्श्ववर्ती और छह उससे भी निकट पार्श्ववर्ती होते हैं। ये छह और निकट पार्श्ववर्ती आठ निकटतम पार्श्ववर्तियों की अपेक्षा 15% अधिक दूर होते हैं। ऐसी संरचना की विवेचना करते समय यह निश्चय करना कठिन हो जाता है कि प्रत्येक परमाणु को 8 लिगैण्डता वाला कहा जाय अथवा 14 लिगैंडता वाला।

परमाणु संख्या के फलनों के रूप में तत्वों के गुणधर्मों की आवर्तिता को धातुओं में अन्तरापरमाणुक दूरियों के दृश्य मानों द्वारा स्पष्ट किया जाता है जैसा कि चित्र 24·3 में प्रदर्शित हुआ है। ये मान घन निकटतम संकुलित अथवा षट्फलकीय निकतटम संकुलित संरचना वाली धातुओं के अन्तरापरमाणुक दूरियों द्वारा परिज्ञात किये जा सकते हैं। अन्य धातुओं के लिये कुछ संशोधन कर लिया जाता है। उदाहरणार्थ, यह देखा गया है कि लोह जैसी कोई धातु जो निकटतम संकुलित संरचना और पिण्डकेन्द्रित घन संरचना के भी रूप में क्रिस्टलित होती है उसमें अन्तरापरमाणुक सम्पर्क-दूरियाँ प्रथम प्रकार की संरचना की अपेक्षा

चित्र 24-3 धातुओं की परमाणुक त्रिज्याओं का परमाणु संख्या के विपक्ष में आलेखन।

दूसरे में 3% कम होती हैं। अतः पिंडकेन्द्रित घन संरचनाओं में अन्तरापरमाणुक दूरियों को 12 लिगैंडता में परिवर्तित करने के लिये 3% संशोधन कर लेना होगा।

हम यह आशा कर सकते हैं कि प्रबलतम बन्धों में न्यूनतम अन्तरापरमाणुक दूरियाँ होंगी और इसमें कोई आश्चर्य की बात नहीं कि चित्र 24.3 में प्रदर्शित दीर्घ अन्तरापरमाणुक दूरियाँ नम्र धातुओं में, यथा पोटैसियम में, पाई जाती हैं और न्यूनतम दूरियाँ क्रोमियम, लोह, निकेल इत्यादि कठोर एवं दृढ़ धातुओं में।

24-3 संक्रमण धातुओं की प्रकृति

आवर्त प्रणाली के दीर्घ आवर्तों को लघु आवर्तों के रूप में यह मानते हुए वर्णित किया जा सकता है कि उनमें दस अतिरिक्त तत्व समाविष्ट हो गये हैं। आर्गन और क्रिपटान के मध्य दीर्घ आवर्त के प्रथम तीन तत्व, जो पोटैसियम, कैल्सियम तथा स्कैण्डियम धातुयें हैं, अपने पूर्ववर्ती लघु आवर्त के सोडियम, मैगनीशियम तथा ऐल्यूमिनियम नामक सगोत्रियों से क्रमशः समानता रखते हैं। इसी प्रकार इसी क्रम में अन्तिम चार तत्वों में अर्थात् जर्मेनियम, आर्सेनिक, सिलीनियम तथा ब्रोमीन तथा पूर्ववर्ती सगोत्रियों में अर्थात्, सिलिकान, फास्फोरस, गंवक (सल्फर) तथा क्लोरीन में समानता है। दीर्घ आवर्त के शेष तत्व, टाइटैनियम वैनैडियम, क्रोमियम, मैंगनीज, लोह, कोबाल्ट, निकेल, ताम्र, यशद (जिंक) तथा गैलियम के कोई हल्के सगोत्री नहीं हैं; ये किसी भी हल्के तत्व से गुणधर्मों में विल्कुल समान नहीं हैं।

फलतः इन तत्वों के गुणधर्म से यह संकेत मिलता है कि दीर्घ आवर्त को इस रूप में वर्णित किया जा सकता है जैसे कि श्रेणी के मध्य में दस तत्व प्रविष्ट हो गये हों। इन तत्वों का समावेश M कोश में दश अतिरिक्त इलेक्ट्रानों के सन्निवेश से सम्बन्धित है जिससे कि इस कोश में 8 इलेक्ट्रानों के स्थान पर, 18 इलेक्ट्रान हो जाते हैं, जैसा कि आर्गन परमाणु में है। अतः दीर्घ आवर्त को दस संक्रमण तत्वों के समावेश की भाँति, जो दस इलेक्ट्रानों के संगत है, वर्णित करना सुविधाजनक होगा। हम समूह IVa में टाइटैनियम से लेकर समू

IIIb में गैलियम तक के दश तत्वों को प्रथम दीर्घ आवर्त के दश संक्रमण तत्वों के रूप में और इन तत्वों के भारी सगोत्रियों को परवर्ती श्रेणी के संक्रमण तत्वों के रूप में ग्रहण करेंगे।

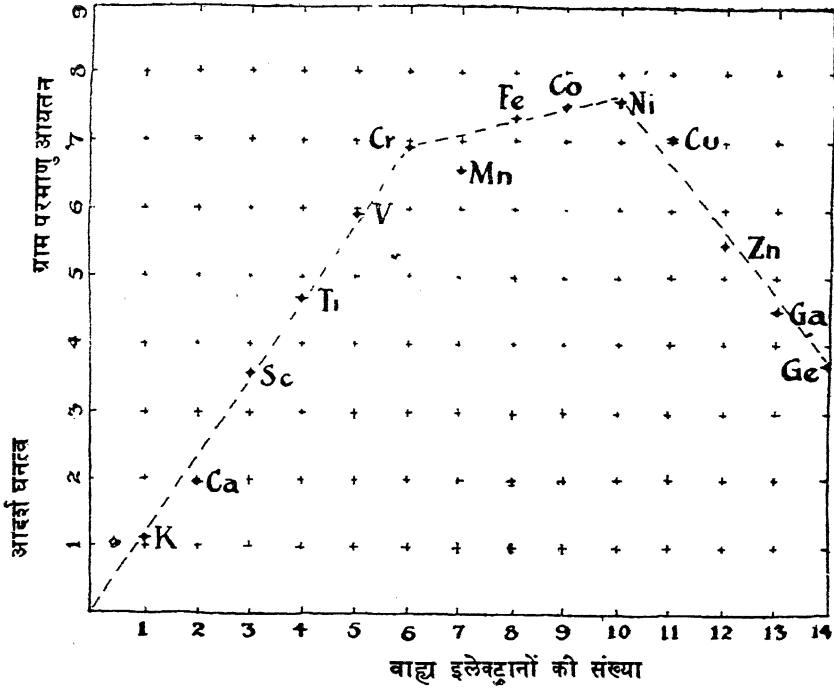
इन संक्रमण तत्वों के रासायनिक गुणधर्म परमाणु संख्या के परिवर्तित होने पर इतने चमत्कारिक ढंग से परिवर्तित नहीं होते जितने कि अन्य तत्वों के गुणधर्म। पोटैसियम, कैल्सि-यम स्कैंडियम श्रेणी में तत्वों के सामान्य लवण की महत्तम आक्सीकरण संख्यायें आवर्त प्रणाली में इन तत्वों की स्थितियों के अनुसार होती हैं, यथा पोटैसियम की 1, कैल्सियम की 2 तथा स्कैंडियम की 3। उदाहरणार्थ, इन तत्वों के सल्फेट K_2SO_4, $CaSO_4$ तथा $Sc_2(SO_4)_3$ हैं। चौथा तत्व टाइटैनियम अपनी उच्चतम आक्सीकरण संख्या 4 से न्यूनतर संख्या प्रदर्शित करने वाले लवण बनाता है। यद्यपि टाइटैनियम डाइ आक्साइड, TiO_2, तथा टाइटैनियम टेट्राक्लोराइड $TiCl_4$, जैसे यौगिक बनाये जा सकते हैं किन्तु टाइटैनियम के अधिकांश यौगिक निम्नतर, आक्सीकरण दशायें, +2 तथा +3 प्रदर्शित करते हैं। यही प्रवृत्ति इनके बाद वाले तत्वों में भी देखी जाती है। वैनैडियम, क्रोमियम तथा मैंगनीज़ के यौगिक जिनकी उच्चतम आक्सीकरण संख्यायें क्रमशः +5, +6 तथा +7 हैं, प्रबल आक्सीकारक हैं और वे सरलतापूर्वक ऐसे यौगिकों में अपचित हो जाते हैं जिनमें इन तत्वों की आक्सीकरण संख्यायें +2 या +3 होती हैं। +2 तथा +3 की आक्सीकरण संख्यायें बाद के तत्वों—लोह, कोबाल्ट, निकेल, ताम्र तथा जिंक (यशद)—के लिये महत्वपूर्ण बनी रहती हैं।

संक्रमण धातुओं के अधिकांश यौगिकों की विलक्षणता है उनका **रंग**। वैनैडियम, क्रोमियम, मैंगनीज, लोह, कोबाल्ट, निकेल तथा ताम्र के प्रायः प्रत्येक यौगिक गहरे रंगीन होते हैं, और यह रंग न केवल धात्विक तत्व की परमाणु संख्या पर वरन् उसकी आक्सीकरण दशा तथा कुछ हद तक अधात्विक तत्व या ऋणआयन, जो धातु से संयुक्त होता है, की प्रकृति पर निर्भर करता है। ऐसा स्पष्ट प्रतीत होता है कि इन धातुओं का रंग इलेक्ट्रानों के अपूर्ण *M* कोश से सम्बद्ध है, अर्थात् ऐसा *M* कोश से जिसमें 18 इलेक्ट्रानों की उच्चतम संख्या से कम इलेक्ट्रान होते हैं। जब *M* कोश परिपूर्ण हो जाता है जैसे कि द्विधनात्मक जिंक ($ZnSO_4$ इत्यादि) तथा एक-धनात्मक ताम्र ($CuCl$ इत्यादि) के यौगिकों में तो सामान्यतः ये पदार्थ रंग-विहीन हो जाते हैं। अपूर्ण आन्तरिक कोशों का दूसरा अभिल-क्षणिक गुणधर्म है **समचुम्बकत्व**, जो प्रबल चुम्बकीय क्षेत्र में किसी पदार्थ के आकृष्ट होने का गुणधर्म है। संक्रमण तत्वों के प्रायः समस्त यौगिक जिनकी आक्सीकरण संख्यायें ऐसी होती हैं जिनसे अपूर्ण आन्तरिक कोशों की उपस्थिति प्रदर्शित हो वे प्रबल रूप से समचुम्बकीय होते हैं।

24-4 धात्विक अवस्था

संक्रमण धातुओं एवं उनकी मिश्रधातुओं में कठोरता एवं शक्ति के विशिष्ट गुणधर्म इन धातुओं के परमाणुओं के मध्य अत्यन्त प्रबल बन्धों की उपस्थिति के कारण होते हैं। इस कारण से इन धातुओं एवं मिश्रधातुओं की उन शक्तियों की प्रकृति को जानना उपयोगी होगा जो धातु परमाणुओं को परस्पर बाँधे रहती हैं।

पहले हम प्रथम दीर्घ आवर्त की प्रथम ६ धातुओं—पोटैसियम, कैल्सियम, स्कैंडियम, टाइटैनियम, वैनैडियम तथा क्रोमियम—पर विचार करेंगे। इनमें से प्रथम धातु पोटैसियम नम्र, हल्की धातु है जिसका गलनांक निम्न है। द्वितीय धातु कैल्सियम काफी कठोर और सघन है और इसका गलनांक काफी उच्च है। इसी प्रकार तृतीय धातु और भी कठोर, अधिक सघन तथा इससे भी उच्च ताप पर गलने वाली होती है। गुणधर्मों में इस प्रकार का परिवर्तन टाइटैनियम, वैनैडियम तथा क्रोमियम तक बढ़ता जाता है। इसे चित्र 24.4 में

भलीभाँति चित्रित किया गया है। यह चित्र उस राशि को प्रदर्शित करता है जिसे आदर्श घनत्व कहते हैं और जो $\frac{50}{\text{ग्राम परमाणु आयतन}}$ के तुल्य होता है। यह आदर्श घनत्व, जो धातु के परमाणु आयतन का व्युत्क्रमानुपाती है, वह घनत्व है जो इन धातुओं के एक ही परमाणु भार, ५०, हो जाने पर होगा। यह धातुओं की अन्तरापरमाणुक दूरियों की उत्क्रम माप है। हम यह देखते हैं कि यह आदर्श घनत्व अपने निम्नतम मान से, जो पोटैसियम के लिये १ के लगभग है, लगभग ७ तक, जो क्रोमियम का मान है, धीरे-धीरे बढ़ता है और इन धातुओं के अनेक अन्य गुणधर्म जिनमें कठोरता एवं तनाव क्षमता सम्मिलित हैं इन छः धातुओं की पूरी श्रेणी में इसी प्रकार निरन्तर वृद्धि प्रदर्शित करते हैं।

चित्र 24-4 प्रथम दीर्घ आवर्त की धातुओं के आदर्श घनत्व का लेखाचित्र। आदर्श घनत्व की परिभाषा यहाँ पर यह है कि यह धातुओं का वह घनत्व है जो सभी धातुओं के परमाणु भारों के 50 के तुल्य होने पर प्राप्त होगा।

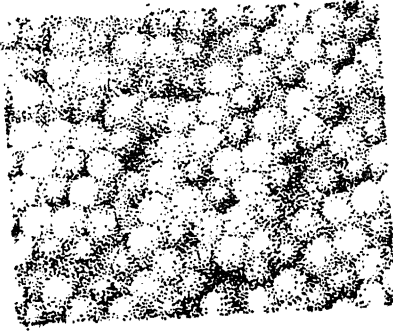
गुणधर्मों में इस प्रकार के परिवर्तन की सरल व्याख्या धातुओं की इलेक्ट्रानीय संरचना द्वारा प्राप्त होती है। पोटैसियम परमाणुओं में इसके परिपूरित आर्गन कोश के बाहर केवल एक इलेक्ट्रान होता है। यह इलेक्ट्रान अन्य पोटैसियम परमाणु के साथ एकाकी सह संयोजक बन्ध के निर्माण में प्रयुक्त हो सकता है जैसे कि द्वि-परमाणुक K_2 अणु, जो पोटैसियम बाष्प में एक-परमाणुक K अणु के साथ वर्तमान रहते हैं। धात्विक पोटैसियम के क्रिस्टल में प्रत्येक पोटैसियम परमाणु के कई परमाणु पार्श्ववर्ती होते हैं जिनकी दूरी समान होती है। यह अपने एकाकी सहसंयोजक बन्ध द्वारा अपने इन पार्श्ववर्तियों से जुड़ा होता है, जो

इन पार्श्ववर्तियों के मध्य संस्पंदित होता रहता है। धात्विक कैल्सियम में प्रति कैल्सियम परमाणु पर **दो** संयोजकता इलेक्ट्रान होते हैं जिससे प्रत्येक परमाणु अपने पार्श्ववर्तियों के साथ दो बन्ध बनाता है। ये दोनों बन्ध कैल्सियम—कैल्सियम स्थितियों के मध्य संस्पंदित होते रहते हैं जिससे इस धातु में पोटैसियम की अपेक्षा दोगुनी पूर्ण बन्धक शक्ति होती है। इसी प्रकार स्कैंडियम में **तीन** संयोजकता इलेक्ट्रान होने के कारण पोटैसियम की अपेक्षा इसका बन्धनीकरण ३ गुना अधिक होता है। यही क्रम क्रोमियम तक चला जाता है जिसमें छह संयोजकता इलेक्ट्रान होने के कारण 6 गुना बंधनीकरण होता है।

परन्तु यह वृद्धि क्रोमियम के आगे इसी रूप में चालू नहीं रहती। इसके स्थान पर संक्रमण धातुओं के सामर्थ्य, कठोरता तथा अन्य गुणधर्म क्रोमियम, मैंगनीज लोह, कोबाल्ट, तथा निकेल इन पाँचों तत्वों के लिये अनिवार्य रूप में स्थिर होते हैं जैसा कि चित्र 24.4 में आदर्श घनत्व में अल्प परिवर्तन द्वारा स्पष्ट है (मैंगनीज के न्यूनमान का कारण है इस धातु की असामान्य क्रिस्टल संरचना, जो अन्य किसी तत्व में नहीं देखी जाती)। इससे हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि धात्विक संयोजकता निरन्तर बढ़ती नहीं रहती बल्कि इन तत्वों में छह पर स्थिर हो जाती है। फिर, निकेल के पश्चात् धात्विक संयोजकता पुनः ताम्र, जिंक, गैलियम तथा जर्मेनियम श्रेणी में लगातार घटती जाती है, जो चित्र 24.4 में आदर्श घनत्व में तीव्र ह्रास के द्वारा एवं कठोरता, गलनांक तथा अन्य गुणधर्मों में संगत ह्रास के द्वारा भी सूचित होती है।

यह ध्यान देने योग्य बात है कि धात्विक दशा में क्रोमियम की धात्विक संयोजकता छह (6) होती है जो क्रोमियम लवणों में प्रदर्शित निम्नतर आक्सीकरण संख्या +3 के संगत न होकर क्रोमेटों एवं डाइक्रोमेटों की अभिलाक्षणिक आक्सीकरण संख्या +6 के अनुरूप है। साथ ही मैंगनीज, लोह, कोबाल्ट तथा निकेल धातुओं में भी धात्विक संयोजकता छह (6) होती है; इनके समस्त यौगिक +2 या +3 आक्सीकरण दशा प्रदर्शित करते हैं। **संक्रमण धातुओं के अमूल्य भौतिक गुणधर्म इन तत्वों की उच्च धात्विक संयोजकता के ही कारण हैं।**

24-5 मिश्रधातुओं की प्रकृति

मिश्रधातु वह धात्विक पदार्थ है जिसमें दो या अधिक तत्व वर्तमान रहते हैं। यह समांग हो सकता है, यदि केवल एक प्रावस्था हो; अथवा विषमांग, यदि प्रावस्थाओं का मिश्रण हो। समांग मिश्रधातु का एक उदाहरण सिक्के का रजत है। सिक्के के रजत के एक साधारण नमूने में छोटे-छोटे क्रिस्टलीय कण होते हैं, जिनमें से प्रत्येक कण ताम्र एवं रजत का ठोस विलयन होता है और जिसकी संरचना चित्र 24·5 की भाँति होती है। समांग मिश्रधातु का दूसरा उदाहरण टैंटैलम कार्बाइड, TaC, है जो अत्यन्त कठोर धात्विक पदार्थ है। यह एक ऐसा यौगिक है जिसकी संरचना सोडियम जैसी है (चित्र 4.6)। प्रत्येक टैंटैलम परमाणु के पार्श्ववर्ती बारह टैंटैलम परमाणु होते हैं। साथ ही, कार्बन परमाणु जो अपेक्षतया लघु होते हैं टैंटैलम परमाणुओं के मध्य की संधियों में वर्तमान रहते हैं और वे उन्हें परस्पर बाँधने का काम करते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु छह टैंटैलम परमाणुओं से जिनसे वह घिरा रहता है, बँधा होता है। ये बन्ध $\frac{2}{3}$ (दो तिहाई) बंध के समतुल्य हैं— चार सहसंयोजक बंध कार्बन परमाणु के आसपास छह स्थितियों में संस्पंदन करते हैं। प्रत्येक टैंटैलम परमाणु न केवल अपने पार्श्ववर्ती कार्बन परमाणुओं के साथ बन्धित होता है बल्कि इसे घेरने वाले बारह टैंटैलम परमाणुओं के साथ भी बन्धित रहता है। बन्धों की इस बड़ी संख्या (प्रति TaC में नौ संयोजकता बन्ध होते हैं जबकि इसी आयतन के धात्विक टैंटैलम

चित्र 24-5 स्वर्ण तथा ताम्र की मिश्रधातु। इस मिश्रधातु में छोटे-छोटे क्रिस्टल होते हैं जिनमें से प्रत्येक क्रिस्टल स्वर्ण परमाणुओं तथा ताम्र परमाणुओं के ढंग से व्यवस्थित होने से निर्मित होते हैं किन्तु दो विभिन्न प्रकार के परमाणु यादृच्छिक रूप से वितरित होते हैं।

में प्रति Ta में पाँच बन्ध होते हैं) के कारण टैंटैलम की अपेक्षा इसके यौगिक में अधिक कठोरता पाई जाती है।

कतिपय मिश्र धातुओं की संरचना की विवेचना प्रस्तुत अध्याय के अगले अनुभागों में, और फिर परवर्ती अध्यायों में दी गई है। इस विवेचना को प्रारम्भ करने के पूर्व हम उस सामान्य सिद्धान्त पर विचार करेंगे जो न केवल इस क्षेत्र में वरन् रसायन के अन्य क्षेत्रों में भी अत्यन्त उपयोगी है।

प्रावस्था नियम—साम्यावस्था को प्राप्त समस्त प्रणालियों के वर्गीकरण की विधि

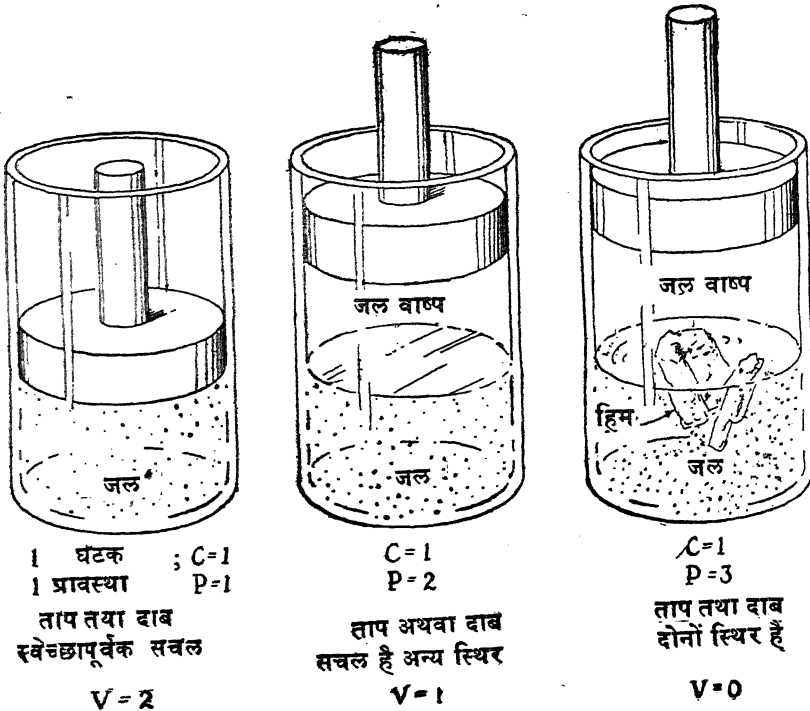
अभी तक हमने ऐसी अनेक प्रणालियों की विवेचना उदाहरणस्वरूप की है जो साम्यावस्था में थीं। इन उदाहरणों में नीचे लिखे उदाहरण भी सम्मिलित हैं:—

एक क्रिस्टल अथवा द्रव की अपनी बाष्प के साथ साम्यावस्था (अध्याय 2), एक क्रिस्टल एवं इसके द्रव गलनांक पर इनके बाष्प के साथ साम्यावस्था (अध्याय 2), बाष्प रूप में विलायक तथा हिमीभूत विलायक में साम्यावस्था (अध्याय 8) तथा अवक्षेप और विलयन में आयनों की साम्यावस्था (अध्याय 21)।

ये प्रणालियाँ एक दूसरे से काफी भिन्न प्रतीत होती हैं। फिर भी अमेरिका के सैद्धान्तिक भौतिकशास्त्री, येल विश्वविद्यालय के प्रोफेसर जे० विलार्ड गिब्स (1839-1903) द्वारा यह खोज की गई कि साम्यावस्था में सभी प्रणालियों के लिये एक ही सरल एवं समानता लाने वाला सिद्धान्त लागू होता है। यह सिद्धान्त **प्रावस्था नियम** कहलाता है।

यह प्रावस्था नियम स्वतन्त्र **घटकों** की संख्या, **प्रावस्थाओं** की संख्या तथा साम्यावस्था पर किसी प्रणाली के **प्रसरण** के मध्य सम्बन्ध स्थापित करता है। किसी प्रणाली के स्वतन्त्र घटक (अथवा संक्षेपतः घटक) वे पदार्थ हैं जो प्रणाली को कार्य रूप में परिणत करने के लिये मिलाये जाते हैं। प्रावस्था शब्द की परिभाषा पहले ही दी जा चुकी है (अध्याय 18)। इस प्रकार से एक प्रणाली जिसमें हिम, जल तथा जल-बाष्प हों, उसमें तीन प्रावस्थायें होंगी यद्यपि घटक (जल) एक ही होगा क्योंकि कोई भी दो प्रावस्थायें एक तृतीय प्रावस्था से निर्मित हो सकती हैं। प्रणाली का प्रसरण स्वतन्त्र साधनों की वह संख्या है जिनसे कोई प्रणाली परिवर्तित की जा सके। ये साधन ताप तथा दाब के परिवर्तन हो सकते हैं और किन्हीं विलयनों (गैसीय, द्रव या क्रिस्टलीय) के संघटन के परिवर्तन हो सकते हैं जो प्रणाली में प्रावस्थाओं के रूप में विद्यमान होते हैं।

प्रावस्था नियम की प्रकृति को कुछ सरल उदाहरणों द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है। आइये चित्र 24.6 में प्रदर्शित प्रणाली पर विचार करें। यह जल-पदार्थ से बनी है (जल के विभिन्न रूप) जिसमें एक गतिशील पिस्टन (जिससे दाब बदला जा सके), एक ऐसे तापस्थापी के भीतर लगा हुआ है जिसका ताप परिवर्तनीय है। यदि केवल एक ही प्रावस्था वर्तमान हो तो दाब तथा ताप दोनों ही को विस्तृत सीमा तक स्वेच्छया बदला जा सकता है: तब प्रसरण दो (2) होगा। उदाहरणार्थ, द्रव जल को इसके हिमांक से लेकर क्वथनांक के बीच किसी भी ताप पर किसी व्यवहृत दाब पर रखा जा सकता है। किन्तु यदि दो प्रावस्थायें वर्तमान हुईं तो दाब स्वतः ताप द्वारा निर्धारित होगा और ऐसी दशा में प्रसरण घटकर एक हो जावेगा। उदाहरणार्थ, एक निश्चित ताप पर जल के साथ साम्यावस्था में विशुद्ध जलबाष्प का एक निश्चित दाब होगा जो उस ताप पर जल का बाष्प दाब होगा। और यदि हिम, जल तथा जलबाष्प ये तीन प्रावस्थायें साम्यावस्था में विद्यमान हों, तो ताप तथा दाब दोनों ही निश्चिततः स्थिर होंगे और तब प्रसरण शून्य (0) होगा। यह अवस्था हिम, जल तथा जलबाष्प का **त्रिक् बिन्दु** कहलाती है। यह दशा $+0.0099^{\circ}$ से० ताप और 4.58 मिमी० पारद दाब पर होती है।

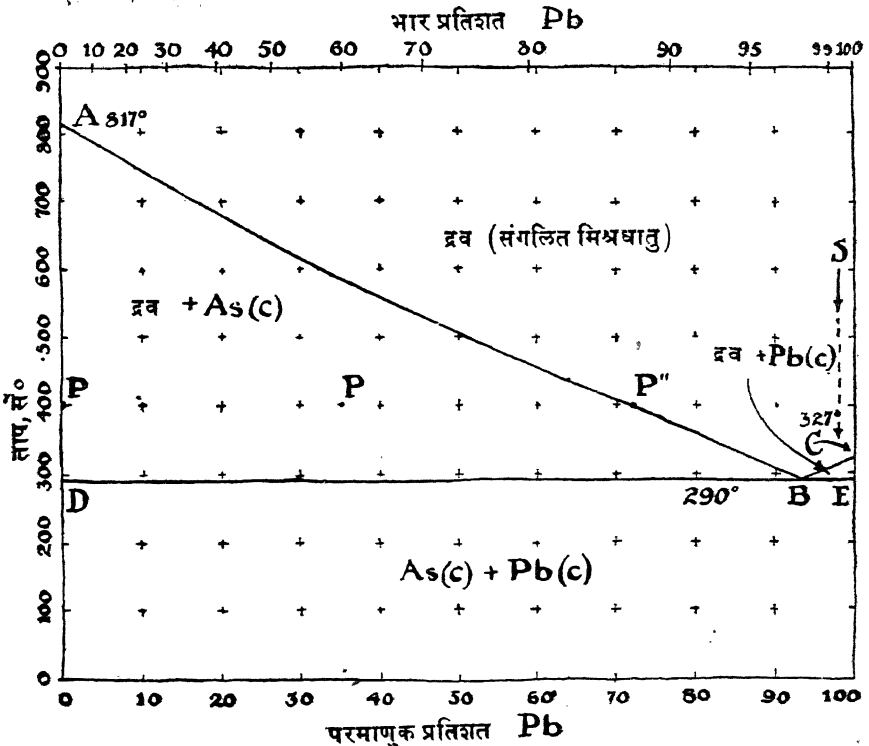
इस एक घटक वाले सामान्य उदाहरण में हम देखते हैं कि प्रावस्थाओं की संख्या तथा प्रसरण का योग 3 के बराबर है। गिब्स ने यह खोज की कि साम्यावस्था पर प्रत्येक **प्रणाली के लिये प्रावस्थाओं की संख्या तथा प्रसरण का योग घटकों की संख्या से हमेशा दो (2) अधिक होगा।**

चित्र 24-6 प्रावस्था नियम को चित्रित करने वाली साधारण प्रणाली।

प्रावस्थाओं की संख्या + प्रसरण = घटकों की संख्या +2 अथवा इनके लिये P,V तथा C ये संक्षिप्त रूप प्रयुक्त करने पर

$$P + V = C + 2$$

यही **प्रावस्था नियम** है ।

प्रावस्था नियम के व्यवहार सम्बन्धी उदाहरण कतिपय मिश्रधातु प्रणालियों की विवेचना करते समय आगे दिये गये हैं।

आर्सेनिक सीस की द्विअंगी प्रणाली : आर्सेनिक-सीस की द्विअंगी प्रणाली का प्रावस्था आरेख चित्र 24.7 में प्रदर्शित है। इस आरेख में ऊर्ध्वाधर निर्देशांक ताप है जो सेंटीग्रेड अंश में व्यक्त है। यह रेखाचित्र 1 वायुमण्डल दाब के लिये है। क्षैतिज निर्देशांक में मिश्रधातु कासंघटन दिया हुआ है जिसमें आरेख के पाद भाग में सीस की परमाणविक प्रतिशततायें एवं शीर्षभाग के समान्तर सीस की भार प्रतिशततायें अंकित हैं। यह आरेख मिश्रधातु में विभिन्न प्रावस्थाओं की उपस्थिति के संगत ताप एवं संघटन को प्रदर्शित करता है। तापों एवं संघटनों का परास, जो AB तथा BC रेखाओं के ऊपर के क्षेत्र द्वारा प्रदर्शित होता है, वह क्षेत्र है जिसमें केवल एक प्रावस्था वर्तमान रहती है, जो द्रव प्रावस्था है और पिछले मिश्रधातु से निर्मित होती है। ADB त्रिभुज के भीतर का क्षेत्र दो प्रावस्थाओं को प्रदर्शित करता है। ये दो प्रावस्थायें हैं—द्रव प्रावस्था तथा ठोस

चित्र 24.7 आर्सेनिक-लेड द्विअंगी प्रणाली का प्रावस्था आरेख।

प्रावस्था, जो आर्सेनिक क्रिस्टलों से निर्मित होती हैं। इसी प्रकार त्रिभुज BEC भी दो-प्रावस्था क्षेत्र को प्रदर्शित करता है। ये दोप्रावस्थायें हैं——द्रव तथा क्रिस्टलीय सीस। क्षैतिज रेखा DBE के नीचे के परास में क्रिस्टलीय आर्सेनिक तथा क्रिस्टलीय सीस की दो प्रावस्थायें हैं और मिश्रधातु इन दो तत्वों के सूक्ष्म कणों का मिश्रण होता है।

आइये, अब हम प्रावस्था नियम को किसी मिश्रधातु में जो ABC रेखा के ऊपर एक प्रावस्था-क्षेत्र में है, व्यवहृत करें। यहाँ हमें ऐसी प्रणाली प्राप्त होती है जिसमें दो घटक हैं और इस क्षेत्र में एक प्रावस्था है। प्रावस्था नियम के अनुसार प्रसरण को 3 होना चाहिये। इस प्रणाली को प्रकट करने वाली तीन राशियाँ जो इस क्षेत्र में परिवर्तित की जा सकती हैं, वे हैं दाब (इस रेखाचित्र में इसे स्वेच्छा से 1 वायु० के तुल्य रखा गया है किन्तु यह बदल सकता है), ताप, जो इस क्षेत्र की सीमाओं के भीतर पूरे परास में परिवर्तित किया जा सकता है और पिघले मिश्रधातु का संघटन, जो क्षेत्र की सीमाओं के द्वारा आज्ञापित संघटनों के पूरे परास में इसी प्रकार से परिवर्तित किया जा सकता है।

ADB क्षेत्र में कोई भी मिश्रधातु द्वि-प्रावस्था क्षेत्र में स्थित होगी और प्रावस्था नियम के अनुसार इसका प्रसरण 2 होगा, जैसे कि 35 परमाणविक प्रतिशत सीस तथा 400° से० पर स्थित P बिन्दु। यहाँ पर दाब तथा ताप ये ही दो चर हैं अतः प्रावस्था नियम के अनुसार मिश्रधातु में वर्तमान प्रावस्थाओं के संघटन को परिवर्तित करना सम्भव नहीं है। ये प्रावस्थायें हैं——क्रिस्टलीय आर्सेनिक, जो P के बाईं ओर स्थित P′ बिन्दु द्वारा प्रदर्शित है और पिघली मिश्रधातु जिसका संघटन P′′ है और P के दाईं ओर अवस्थित है। किन्तु 400° से० तथा 1 वायु० दाब पर क्रिस्टलीय आर्सेनिक के साथ साम्यावस्था में पिघली मिश्रधातु का संघटन P′′ पर निश्चित रूप से स्थिर है, इसे परिवर्तित नहीं किया जा सकता।

वे प्रतिबन्ध जिनके अन्तर्गत तीनों प्रावस्थायें एक दूसरे के प्रति 1 वायु० स्वेच्छ दाब पर साम्यावस्था में वर्तमान रह सकती हैं, वह बिन्दु B द्वारा प्रदर्शित है। इस द्विघटक प्रणाली में एक दूसरे के साथ साम्यावस्था में तीनों प्रावस्थायें होने पर प्रावस्था नियम के अनुसार यह आवश्यक है कि केवल एक स्वेच्छ चर हो, और इसे हम 1 वायु० पर दाब को स्वेच्छा से स्थिर करते समय प्रयुक्त कर चुके हैं। इसी के अनुरूप हम देखते हैं कि द्रव का संघटन स्थिर है जो बिन्दु B द्वारा प्रदर्शित होता है जहाँ 93 परमाणविक प्रतिशत सीस है और दो ठोस प्रावस्थाओं का भी संघटन स्थिर है। ये प्रावस्थायें विशुद्ध आर्सेनिक तथा विशुद्ध सीस हैं। इसका ताप भी स्थिर है जो B बिन्दु के संगत है और 290° से० है। यह बिन्दु **गलन-क्रांतिक** बिन्दु कहलाता है और इसके संगत मिश्रधातु को **गलन क्रांतिक मिश्रधातु** अथवा केवल **गलन क्रांतिक** कहते हैं। गलन क्रांतिक शब्द का तात्पर्य है सरलतापूर्वक पिघलाने वाला। गलन क्रांतिक का गलनांक सुस्पष्ट होता है। जब गलन-क्रांतिक संघटन वाली द्रव मिश्रधातु को ठंडा किया जाता है तो वह 290° तक पहुँचते-पहुँचते पूर्णरूप से क्रिस्टलित हो जाती है और विशुद्ध आर्सेनिक तथा विशुद्ध सीस के अत्यन्त सूक्ष्म कणों का मिश्रण प्राप्त होता है जिसका वयन अत्यन्त सूक्ष्म होता है। जब इस मिश्रधातु को धीरे-धीरे गरम किया जाता है तो यह 290° पर तुरन्त पिघल जाती है।

प्रावस्था आरेख की रेखायें वे विभाजक सीमायें हैं जो एक वर्ग की प्रावस्थाओं वाले क्षेत्र को दूसरे वर्ग की प्रावस्थाओं वाले क्षेत्र से पृथक् करती हैं। ये सीमा रेखायें विविध प्रयोगात्मक विधियों द्वारा अंकित की जा सकती हैं जिनमें उस ताप का परिमापन भी सम्मिलित है जिसपर एक प्रावस्था से दूसरे का संक्रमण होता है। यदि एक मूषा में विशुद्ध आर्सेनिक भरकर उसे आर्सेनिक के गलनांक, 817° से०, के ऊपर गरम किया जाय और फिर

इस प्रणाली को ठंडा किया जाय और ताप को तापमापी या ताप वैद्युतयुग्म द्वारा अंकित किया जाय तो यह देखा जायगा कि 817° तक ताप शतत रूप से घटता है और फिर कई मिनट तक इसी मान पर स्थिर रहता है। तभी आर्सेनिक जमता रहता है। जब सम्पूर्ण आर्सेनिक जम जाता है तो पुनः ताप सतत रूप से घटना प्रारम्भ हो जाता है, जब तक कि कमरे का ताप नहीं प्राप्त हो जाता।

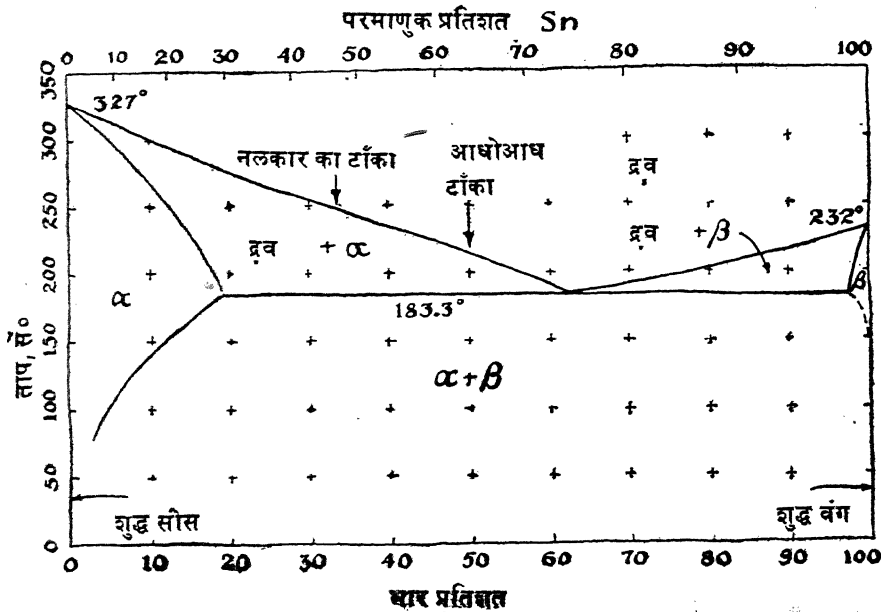
किन्तु यदि 35 परमाणविक प्रतिशत सीस तथा 65 परमाणविक प्रतिशत आर्सेनिक के मिश्रण को गरम करके इसी संघटन की पिघली मिश्रधातु में परिवर्तित कर लिया जाय और फिर इस द्रव (पिघली हुई धातु) को ठंडा किया जाय तो कुछ दूसरे ही प्रकार का आचरण देखा जावेगा। यह प्रशीतन समभाव से 590° से० तक चलता रहेगा। इस ताप पर पहुँच कर प्रशीतन कुछ घटेगा, क्योंकि द्रव में से आर्सेनिक क्रिस्टलित होने लगेगा और आर्सेनिक के क्रिस्टलन द्वारा मुक्त ऊर्जा प्रणाली को उष्ण बनाये रहेगी। विशुद्ध आर्सेनिक की अपेक्षा मिश्रधातु के निम्न ताप पर हिमीभवन का कारण वही है जो विशुद्ध जल के हिमांक की अपेक्षा निम्नतर ताप पर किसी लवण विलयन या शर्करा विलयन के हिमीभवन का हो सकता है, जिसकी विवेचना अध्याय 18 में की जा चुकी है। AB रेखा का ढाल विलयित सीस द्वारा पिघले आर्सेनिक के हिमांक अवनमन का माप होता है। ज्योंही पिघली मिश्रधातु में से आर्सेनिक क्रिस्टलित होने लगता है, द्रव का संघटन परिवर्तित हो जाता है और आर्सेनिक के अधिकाधिक क्रिस्टलन के लिए निम्न ताप की आवश्यकता होती है। गलन-क्रांतिक ताप, जो 290° से० है, प्राप्त होने तक केवल आर्सेनिक का ही क्रिस्टलन चालू रहता है और द्रव का संघटन गलनक्रांतिक मान को प्राप्त करता है, जो बिन्दु B द्वारा प्रदर्शित है। जब ऐसी अवस्था आ जाती है तो क्रिस्टलित होने वाली मिश्रधातु का ताप तब तक स्थायी रहता है जब तक कि गलनक्रांतिक द्रव क्रिस्टलीय आर्सेनिक तथा क्रिस्टलीय सीस के सूक्ष्म-कणीय-मिश्रण के रूप में पूर्णतः क्रिस्टलित नहीं हो जाता। तब ठोस मिश्रधातु में आर्सेनिक के बड़े-बड़े प्राथमिक क्रिस्टल आर्सेनिक क्रिस्टलों तथा सीस क्रिस्टलों के सूक्ष्म कणीय गलन-क्रांतिक मिश्रण में सन्निहित होते हैं।

यदि गलनक्रांतिक संघटन वाली आर्सेनिक तथा सीस की पिघली मिश्रधातु को ठंडा किया जाय तो ताप नियमित वेग से घटता हुआ गलनक्रांतिक ताप, 290° से०, पर पहुँच जायगा और तब द्रव एक ठोस गलनक्रांतिक मिश्रधातु के रूप में क्रिस्टलित होने लगेगा और यह ताप तब तक स्थिर रहेगा जब तक कि क्रिस्टलन पूर्ण न हो जाय। फलतः गलनक्रांतिक संघटन के लिए प्राप्त प्रशीतन-वक्र विशुद्ध धातु जैसे ही होंगे। गलनक्रांतिक का गलनांक उसी प्रकार स्थिर होता है जिस प्रकार कि विशुद्ध तात्विक पदार्थों में से किसी एक का।

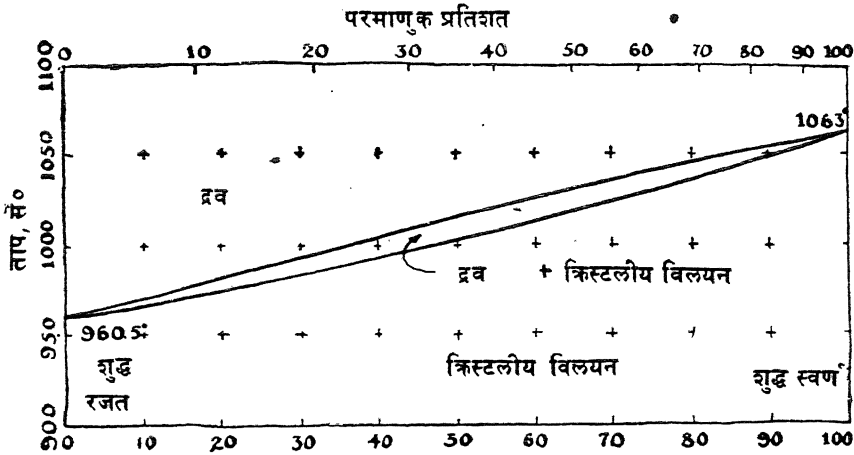
हिमांक अवनमन की घटना के प्रभाव द्वारा विशुद्ध धातुओं के गलनांक से गलनक्रांतिक गलनांक की न्यूनता को अतिरिक्त घटकों के उपयोग द्वारा वर्द्धित किया जा सकता है। जैसे कि 50 भार प्रतिशत बिस्मथ (गलनांक 271° से०), 27 प्रतिशत सीस (गलनांक 327.5° से०), 13 प्रतिशत वंग (टिन) (गलनांक 232° से०) तथा 10 प्रतिशत कैडमियम (गलनांक 321° से०) को साथ-साथ पिघलाने पर एक ऐसी मिश्रधातु प्राप्त होगी जिसका गलनक्रांतिक गलनांक 70° से० है। इस मिश्रधातु में इसके भार का 18 प्रतिशत इंडियम (गलनांक 155° से०) मिलाकर इसके गलनांक को और भी कम, 47° से०, किया जा सकता है।

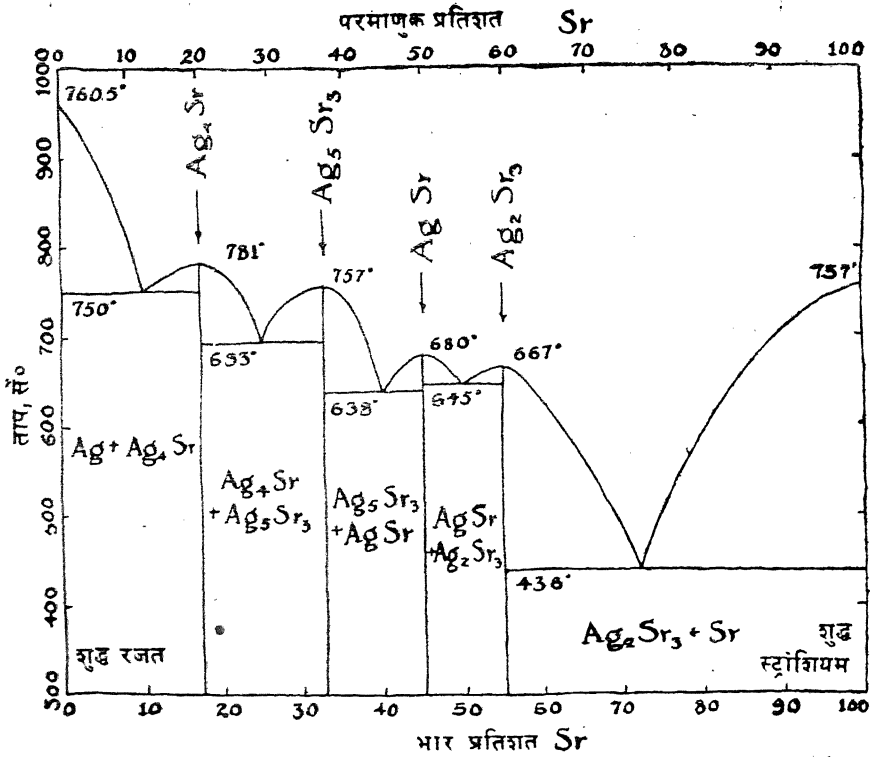
इस प्रावस्था आरेख के आधार पर अब अध्याय 16 में उल्लिखित घटना की विवेचना करना सम्भव है। वहाँ पर यह कहा गया था कि अल्प मात्रा में, लगभग $\frac{1}{2}$ प्रतिशत भार के अनुसार, आर्सेनिक डाल कर सीस को छर्रे बनाने के लिये प्रयुक्त किया जाता है जिससे

छर्रों की कठोरता बढ़ जाती है और पिघले पदार्थ के गुणधर्मों में भी परिष्कार होता है। पिघली मिश्रधातु को एक चलनी में से टपकाकर सीस के छर्रे बनाये जाते हैं। ये सूक्ष्म बिन्दुक वायु के मार्ग में ही जम जाते हैं और ठोस हो जाने पर उन्हें एक ताल में एकत्रित कर लिया जाता है। यदि विशुद्ध सीस प्रयुक्त किया जाय तो गिरने वाले बिन्दु 327° से० ताप पहुँचने पर एकाएक जम जावेंगे। गिरने वाले बिन्दु का रूप एकदम गोलाकार नहीं होता किन्तु यह दीर्घाक्ष और लघ्वक्ष (चपटा) दीर्घवृत्तजीय रूपों के मध्य दोलित होता रहता है जैसा कि आपने किसी टोंटी से गिरते हुये जल बिन्दुओं में देखा होगा। अतः विशुद्ध सीस से बने छर्रे रूप में पूर्णतः गोलाकार नहीं होंगे। किन्तु भार के अनुसार $\frac{1}{2}$ प्रतिशत आर्सेनिक युक्त मिश्रधातु (जिसे चित्र में S तीर द्वारा प्रदर्शित किया गया है) 320° से० ताप पर पहुँचने पर जमने लगेगी और 290° से० का गलनक्रांतिक ताप न प्राप्त होने तक विशुद्ध सीस के सूक्ष्म क्रिस्टल बनाती हुई जमती रहेगी। इस दशा में बिन्दुओं में पिघली मिश्रधातु में सीस के क्रिस्टलों का अवपंक होगा और यह मन्दगामी अवपंक द्रव के पृष्ठ तनाव बलों की क्रिया के कारण अच्छे गोलाकार रूप में खिंच जावेगा।

सीसा–वंग की द्विअंगी प्रणाली : मिश्रधातुओं की सीस-वंग प्रणाली का प्रावस्था आरेख चित्र 24.8 में प्रदर्शित है। यह प्रणाली आर्सेनिक-सीस प्रणाली से बहुत कुछ साम्य रखती है; अन्तर केवल इतना ही है कि क्रिस्टलीय सीस में वंग की विलेयता पर्याप्त है जबकि क्रिस्टलीय वंग में सीस की विलेयता अल्प है। α (ऐल्फा) नामांकित प्रावस्था द्वारा सीस में वंग का ठोस-विलयन सूचित होता है जिसकी विलेयता गलनक्रांतिक ताप पर तो 19.5 भार प्रतिशत है परन्तु कमरे के ताप पर घटकर 2 प्रतिशत हो जाती है। β प्रावस्था (बीटा-प्रावस्था) वंग में सीस का ठोस विलयन है जिसकी विलेयता गलनक्रांतिक ताप पर लगभग 2 प्रतिशत है और कमरे के ताप पर अत्यन्त कम। इसका गलनक्रांतिक संघटन लगभग 62 भार प्रतिशत वंग, 38 भार प्रतिशत सीस है।

चित्र 24-8 सीस-वंग (लेड-टिन) द्विअंगी प्रणाली का प्रावस्था आरेख।

चित्र में टाँके का संघटन दो तीरों द्वारा प्रदर्शित है जो साधारण नलकार (प्लम्बर) के टाँके और आधोआध टांका के संगत है। टाँके के गुणधर्मों की व्याख्या प्रावस्था आरेख द्वारा की जा सकती है। टाँके का उपयोगी गुणधर्म यह है कि इससे मार्जित जोड़ बनाये जा सकते हैं। जब टाँका ठंडा होता है तो यह द्रव मिश्रधातु में a प्रावस्था के क्रिस्टलों का अवपंक बनाता है और इस अवपंक के यांत्रिक गुणधर्म ऐसे होते हैं जिससे कि नलकार इसे प्रभावी ढंग से प्रयोग में ला सकता है। यह अवपंक प्रावस्था आरेख के क्षेत्र में उस संक्रमण को बताता है जिसमें द्रव तथा a प्रावस्था साथ-साथ विद्यमान रहती हैं। नलकार के टाँके में लगभग 70° का ताप परास, 250° से० से गलनक्रांतिक ताप 183° से०, होता है।

रजत–स्वर्ण की द्विअंगी प्रणाली : रजत तथा स्वर्ण धातुयें न केवल द्रव अवस्था में वरन् क्रिस्टलीय अवस्था में भी एक दूसरे से पूर्णत: मिश्रणीय हैं। रजत तथा स्वर्ण के ठोस मिश्रधातु में एक ही प्रावस्था होती है, जिसमें घन निकटतम संकुलित संरचना वाले समांग क्रिस्टल होते हैं, जिनका वर्णन ताम्र के लिये अध्याम 2 में हो चुका है। स्वर्ण तथा रजत परमाणु इस जालक में यादृच्छिकता के साथ स्थान ग्रहण कर लेते हैं (चित्र 24.5)। चित्र 24.9 में दिखाया गया प्रावस्था आरेख इस स्थिति को प्रदर्शित करता है। यह देखा जाता है कि विशुद्ध रजत में स्वर्ण की अल्प मात्रा मिलाने से हिमांक में सामान्यत: कोई अवनमन नहीं होता किन्तु इसके बदले क्रिस्टलन के ताप में वृद्धि होती है।

चित्र 24-9 रजत-स्वर्ण द्विअंगी प्रणाली का प्रावस्था आरेख जिसमें क्रिस्टलीय विलयनों की एक पूर्ण शृंखला का निर्माण दिखाया गया है।

रजत–स्ट्रांशियम की द्विअंगी प्रणाली : चित्र 24.10 में कुछ अधिक जटिल द्विअंगी प्रणाली प्रदर्शित की गई है जिसमें रजत तथा स्ट्रांशियम हैं। यह देखा जाता है कि चार अन्तराधात्विक यौगिक बनते हैं जिनके सूत्र Ag_4Sr, Ag_5Sr_3, $AgSr$ तथा Ag_2Sr_3 हैं। ये यौगिक तथा इनके विशुद्ध तत्व मिलकर गलनक्रांतिकों की एक श्रेणी बनाते हैं; उदाहरणार्थ, 25 प्रतिशत भार स्ट्रांशियम मिश्रधातु में Ag_4Sr तथा Ag_5Sr_3 का एक गलनक्रांतिक मिश्रण रहता है।

चित्र 24-10 रजत-स्ट्रांशियम द्विअंगी प्रणाली का प्रावस्था आरेख जो चार अन्तराधात्विक यौगिकों का निर्माण प्रदर्शित करता है।

कुछ अन्य द्विअंगी प्रणालियाँ इससे भी अधिक जटिल होती हैं। इनमें एक दर्जन विभिन्न प्रावस्थायें वर्तमान रह सकती हैं और इन प्रावस्थाओं में ठोस विलयनों के निर्माण होने के कारण संघटन सम्बन्धी विविधतायें हो सकती हैं। त्रिअंगी मिश्रधातुयें (तीन घटकों से निर्मित) तथा चार या अधिक घटकों वाली मिश्रधातुयें निश्चित रूप से और भी जटिल होती हैं।

यह देखा जाता है कि अन्तराधात्विक यौगिकों के सूत्र, यथा Ag_4Sr, किसी भी प्रकार के तत्वों की मान्य संयोजकताओं से मेल नहीं खाते। Ag_4Sr जैसे यौगिकों के वर्णन यह कह कर किये जा सकते हैं कि स्ट्रांशियम परमाणु अपने परित: रजत अणुओं के साथ बन्ध निर्मित करने में अपने दो संयोजकता इलेक्ट्रानों का उपयोग करता है और तब रजत परमाणु अपने अवशेष इलेक्ट्रानों को अन्य रजत परमाणुओं के साथ बन्ध निर्मित करने में प्रयुक्त करता है। अन्तराधात्विक यौगिकों तथा मिश्रधातुओं के गुणधर्मों एवं संरचना के संयोजकता सिद्धांत के विकास की दिशा में कुछ प्रगति हुई है किन्तु रसायन की यह शाखा इतने पर भी अपना अन्तिम रूप प्राप्त करने के लक्ष्य से अभी बहुत दूर है।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

धात्विक तत्व एवं उनके गुणधर्म। धातुओं की संरचना।

घन निकटतम संकुलन, षट्फलकीय निकटतम संकुलन, पिंड-संकेन्द्रित संरचना।

संक्रमण धातुयें—आवर्त सारणी में स्थान, इलेक्ट्रान संरचना, यौगिकों के रंग एवं समचुम्बकत्व।

धात्विक दशा, धातुओं एवं मिश्रधातुओं का महत्व, धात्विक बन्ध की प्रकृति, कठोरता, शक्ति एवं अन्य गुणधर्मों के अनुसार धात्विक संयोजकता।

मिश्रधातुओं की प्रकृति। समांग एवं विषमांग मिश्रधातुयें। ठोस विलयन, अन्तराधात्विक यौगिक। प्रावस्था नियम, $P + V = C + 2$

साम्यावस्था में किसी प्रणाली की प्रावस्थाओं की संख्या, प्रसरण, घटकों की संख्या। त्रिक् विन्दु। द्विअंगी प्रणालियों के प्रावस्था आरेख, गलनक्रांतिक मिश्रण, गलनक्रांतिक विन्दु। उदाहरण के रूप में As-Pb, Sb-Sn, Ag-Au, Ag-Sr प्रणालियाँ।

अभ्यास

24.1 ऐल्यूमिनियम घन निकटतम संकुलन के रूप में क्रिस्टलित होता है। प्रत्येक परमाणु के निकटतम पार्श्ववर्तियों की संख्या कितनी होगी? आवर्त सारणी में इसकी स्थिति से इसकी धात्विक संयोजकता की प्रागुक्ति कीजिये। क्या आप यह पहले से बता सकते हैं कि इसकी तनाव क्षमता मैगनीशियम से कम होगी अथवा अधिक? और क्यों?

24.2 रुबीडियम, स्ट्रांशियम तथा इट्रियम तत्वों की धात्विक संयोजकता की विवेचना कीजिये। तत्वों की इस श्रेणी में कठोरता में परिवर्तन, घनत्व, क्षमता तथा गलनांक के सम्बन्ध में आपकी प्रागुक्ति क्या है?

24.3 एक घन निकटतम संकुल संरचना (उदाहरण स्वरूप, ताम्र) में किसी परमाणु के कितने निकटतम पार्श्ववर्ती होते हैं? और षट्फलकीय निकटतम संकुल संरचना (उदाहरणस्वरूप, मैगनीशियम) में कितने होंगे? और एक पिंड-संकेन्द्रित संरचना (उदाहरणस्वरूप, लोह) में कितने होंगे?

24.4 क्रोमियम तथा लोह की धात्विक संयोजकताओं की तुलना इनके प्रमुख यौगिकों की आक्सीकरण संख्याओं से कीजिये।

24.5 टैंटैलम कार्बाइड की संरचना का वर्णन कीजिये। क्या आप टैंटैलम की अपेक्षा इसकी अत्यधिक क्षमता एवं कठोरता की विवेचना कर सकते हैं?

24.6 मिश्रधातु, अन्तराधात्विक यौगिक, प्रावस्था, प्रसरण, गलनक्रांतिक, त्रिक् विन्दु की परिभाषा दीजिये।

24.7 प्रावस्था नियम बताइये और इसके एक व्यवहार का उल्लेख कीजिये।

24.8 कैडमियम (गलनांक 321° से०) तथा बिस्मथ (गलनांक 271° से०) न तो परस्पर ठोस विलयन निर्मित करते हैं और न यौगिक ही। इनका गलनक्रांतिक

बिन्दु 61 भार प्रतिशत बिस्मथ एवं 146 से० पर अवस्थित है। इनका प्रावस्था आरेख खींचिए और प्रत्येक क्षेत्र में वर्तमान प्रावस्थाओं को नामांकित कीजिये।

24.9 रजत एवं 10 परमाणविक प्रतिशत स्ट्रांशियम (देखिये चित्र 24.10) के एक द्रव को ठंडा करने पर जो मिश्रधातु प्राप्त होगी उसकी संरचना का वर्णन कीजिये।

24.10 नलकारों का टाँका क्या होता है? क्या 60 भार प्रतिशत वंग एवं 40 भार प्रतिशत सीस की मिश्रधातु टाँके के रूप में सन्तोषजनक होगी?

२५

धातुकर्म

धातुयें अयस्कों से प्राप्त की जाती हैं। **अयस्क या तो कोई खनिज अथवा अन्य प्राकृतिक पदार्थ होता है जिसे एक या अधिक धातुओं के निष्कर्षण के लिये लाभ सहित उपचारित किया जा सके।**

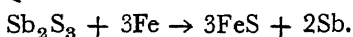
अयस्क से धातु निष्कर्षण का प्रक्रम धातु का निकालना कहलाता है। अयस्क से निकाली हुई धातु की शुद्धि को **परिष्करण** कहते हैं। **धातु कर्म** धातुओं को निकालने एवं उनके परिष्कार करने तथा उन्हें उपयोग के योग्य बनाने का विज्ञान एवं कला है।

धातुयें निकालने के लिये अनेक प्रकार के प्रक्रम प्रयुक्त किये जाते हैं। इनमें से सरलतम प्रक्रम वे हैं जो प्रकृति में प्रारम्भिक अवस्था में पाई जाने वाली धातुओं को प्राप्त करने में प्रयुक्त होते हैं। जैसे कि कतिपय निक्षेपों से स्वर्ण तथा प्लैटिनम के ढेलों को हाथ से ही चुना जा सकता है अथवा जब ये ढेले किसी बालुका (बजरी) निक्षेप में हल्के पदार्थों के साथ मिश्रित रहते हैं तो उन्हें द्रवचालिता प्रक्रम द्वारा (जलधार प्रयुक्त करके) विलग किया जा सकता है।† क्वार्ट्ज़ शिरा में प्राकृत स्वर्ण होने पर उसका उत्खनन करके, क्वार्ट्ज़ को खरल चक्की में विचूर्णित कर फिर शैल चूर्ण को पारद के साथ मिश्रित किया जाता है। स्वर्ण पारद में विलयित हो जाता है और पारद अत्यधिक घनत्व के कारण शैल चूर्ण से विलग हो जाता है। अब पारद को आसवित करके स्वर्ण को उसके पारद मिश्रण में से प्राप्त किया जा सकता है।

धातुओं को निकालने में जो रासायनिक प्रक्रम सन्निहित हैं उनमें सामान्यत: धातु के यौगिक आक्साइड या सल्फाइड का अपचयन प्रमुख होता है। इसमें प्रयुक्त होने वाला प्रमुख अपचायक कार्बन है जो प्राय: कोक के रूप में होता है। इसका एक उदाहरण कार्बन द्वारा टिन डाइ आक्साइड का अपचयन है जिसका वर्णन अनुभाग 25.4 में होगा। दूसरा

†बजरी निक्षेप, गलेश्वरी निक्षेप अथवा नवोढ निक्षेप (जो किसी नदी, झील या समुद्र के अंग द्वारा लाया जाता है) होता है जैसे कि बालू या कंकरी, जिसमें स्वर्ण तथा अन्य बहुमूल्य पदार्थ मिले रहते हैं।

उदाहरण धमन भट्टी में कोक के साथ लोह आक्साइड का अपचयन है (अध्याय 27)। कभी कभी कार्बन के अतिरिक्त अन्य अपचायकों का भी व्यवहार होता रहता है, जैसे कि ऐंटीमनी को स्टिब्नाइट, Sb_2S_3, से निकालने के लिये इसे लोह के साथ गरम किया जाता है।

$$Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 3FeS + 2Sb.$$

अत्यधिक विद्युत् धनात्मक धातुयें, यथा क्षारीय धातुयें, क्षारीय मृदा धातुयें एवं ऐल्यूमिनियम, विद्युत्अपघटन द्वारा निकाली जाती हैं (अध्याय 10, अनुभाग 25.6)। कुछ धातुयें काफी विद्युत् धनात्मक धातु द्वारा उनके आक्साइडों के अपचयन द्वारा निकाली जाती हैं (अनुभाग 25.5)।

धातुओं के निकालने की प्रमुख विधियाँ प्रस्तुत अध्याय में दी गई हैं। लोह तथा उसके सगोत्रियों का धातुकर्म अध्याय 27 में दिया गया है।

अशुद्ध धातुओं को कई प्रकार से परिष्कृत किया जाता है। पारद के लिये आसवन, और जिक (यशद), कैडमियम, वंग तथा ऐंटीमनी के लिये ऊर्ध्वपातन प्रयुक्त होता है। ताम्र तथा कुछ अन्य धातुयें विद्युत्अपघटनी विधि से परिष्कृत की जाती हैं। धातु को परिष्कृत करने की एक असामान्य विधि निकेल के लिये प्रयुक्त होने वाली **माँड विधि** है (अनुभाग 27.5)।

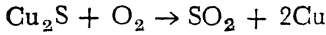
25-1 ताम्र का धातुकर्म

प्रकृति में ताम्र **प्राकृत ताम्र** के रूप में पाया जाता है अर्थात् यह स्वतन्त्र दशा में रहता है। ताम्र के अन्य अयस्कों में, क्यूप्राइट, Cu_2O, कैल्कोसाइट, Cu_2S, कैल्कोपाइराइट, $CuFeS_2$, मैलाकाइट, $Cu_2CO_3(OH)_2$, तथा ऐज़ूराइट, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, सम्मिलित हैं। मैलाकाइट एक सुन्दर खनिज है जिस पर कभी-कभी पालिश कर दी जाती है और रत्नाभूषणों में काम आता है।

जिस अयस्क में प्राकृत ताम्र होता है उसे पीस करके उसमें से विधातु (गैंग, सम्मिलित शैल या मृदामय पदार्थ) को धो दिया जाता है और गला करके अन्त में ताम्र को ढाल लिया जाता है। आक्साइड या कार्बोनेट युक्त अयस्कों को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल से निष्कर्षित किया जा सकता है जिसके फलस्वरूप क्यूप्रिक विलयन प्राप्त होगा जिसमें से ताम्र को विद्युत्अपघटन द्वारा निक्षेपित किया जा सकता है (अध्याय 10); उच्चकोटि के आक्साइड एवं कार्बोनेट अयस्कों को कोई उपयुक्त अभिवाह (फ्लक्स) मिलाकर कोक के साथ गरम करके अपचित कर सकते हैं (अभिवाह वह पदार्थ है जो विधातु (गैंग) में वर्तमान सिलिकेट खनिजों के साथ संयोग करके मल बनाता है जो भट्टी के ताप पर द्रव रूप में होने के कारण धातु से सरलतापूर्वक पृथक् किया जा सकता है)।

सल्फाइड अयस्कों को जटिल प्रक्रम द्वारा आगलित करते हैं। निम्न कोटि के अयस्कों को प्रथमतः **प्लवन** जैसी विधियों द्वारा सान्द्रित करते हैं। सूक्ष्मतः विचूर्णित अयस्क को जल तथा किसी उपयुक्त तैल के मिश्रण से उपचारित करते हैं। सल्फाइड खनिजों को यह तैल आर्द्र करता है और गैंग के सिलिकेट खनिजों को जल। तब इसमें से होकर वायु प्रवाहित करके झाग उत्पन्न किया जाता है जिसमें तैल तथा सल्फाइड खनिज रहते हैं और सिलिकेट खनिज पेंदी में बैठ जाते हैं।

तब इस सान्द्रित अथवा घनीभूत सल्फाइड अयस्क को एक भट्टी में जारित किया जाता है जिसमें से होकर वायु प्रवाहित हो सके। इससे कुछ गन्धक सल्फर डाइ आक्साइड के रूप में दूर हो जाता है और Cu_2S, FeO, SiO_2 तथा अन्य पदार्थों का एक मिश्रण शेष रह जाता है। तब इस जारित (भर्जित) अयस्क को खड़िया मिट्टी के साथ, जो द्रावक का काम करती है, मिश्रित करके भट्टी में गरम करते हैं। लोह आक्साइड तथा सिलिका ये दोनों खड़िया मिट्टी से संयोग करके एक मल बनाते हैं। क्यूप्रस सल्फाइड पिघल जाता है जिसे बाहर निकाल सकते हैं। यह अशुद्ध क्यूप्रस सल्फाइड **मैट** कहलाता है। तब इस पिघले पदार्थ में वायु प्रवाहित करके इसे अपचित किया जाता है :

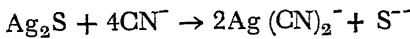
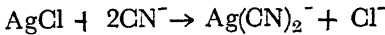
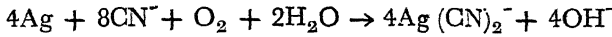
$$Cu_2S + O_2 \rightarrow SO_2 + 2Cu$$

वायु के झोंकों द्वारा कुछ ताम्र आक्साइड भी बनता है जो पिघली धातु को हरी लकड़ी के लट्ठों से आलोड़ित करने पर अपचित हो जाता है। इस प्रकार से प्राप्त ताम्र का एक विशिष्ट रूप होता है और ऐसे ताम्र को **फफोलेदार ताम्र** कहते हैं। इसमें लगभग 1% लोह, स्वर्ण, रजत तथा अन्य अशुद्धियाँ होती हैं जिन्हें सामान्यतः विद्युत्‌अपघटनी रीति से परिष्कृत किया जाता हैं जैसा कि अनुभाग 25.7 में वर्णित है।

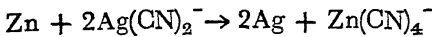
25–2 रजत तथा स्वर्ण का धातुकर्म

रजत के मुख्य अयस्क प्राकृत रजत, Ag, अर्जेन्टाइन, Ag_2S, तथा सेरैर्गीराइट या शृंगरजत, AgCl, हैं। इन अयस्कों से धातु प्राप्त करने में **सायनाइड विधि** का अधिक प्रयोग होता है। इस विधि में विचूर्णित अयस्क को सोडियम सायनाइड, NaCN, विलयन से लगभग दो सप्ताह तक अभिकृत किया जाता है और प्राकृत रजत को आक्सीकृत करने के लिये सम्यक वातन किया जाता है। जिन अभिक्रियाओं द्वारा विलेय $Ag(CN)_2^-$ संकर आयन उत्पन्न होता है उन्हें निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है :

$$4Ag + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Ag(CN)_2^- + 4OH^-$$

$$AgCl + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^- + Cl^-$$

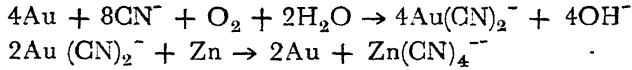
$$Ag_2S + 4CN^- \rightarrow 2Ag(CN)_2^- + S^{--}$$

फिर धात्विक जिंक द्वारा विलयन का अपचयन कराकर रजत प्राप्त की जाती है :

$$Zn + 2Ag(CN)_2^- \rightarrow 2Ag + Zn(CN)_4^-$$

प्राकृत रजत के लिये **पारदमिश्रण विधि** प्रयुक्त की जाती है। पहले अयस्क को पारद से उपचारित करते हैं जो रजत को विलयित कर लेता है। इसके बाद गैंग (विधातु) से तरल पारदमिश्रण को पृथक् करके आसवित किया जाता है जिससे पारद तो संग्राहक में एकत्र हो जाता है और रजत भभके (रिटार्ट) में रही आती है।

ताम्र और सीस के परिष्करण में रजत एक सहजात के रूप में उपलब्ध होता है। ताम्र के विद्युत्‌अपघटनी परिष्करण द्वारा प्राप्त कीच को एक सामान्य रासायनिक विधि से उपचारित करके उसमें से रजत तथा स्वर्ण प्राप्त किया जा सकता है। सीस में वर्तमान रजत की अल्प मात्रा एक युक्तिपूर्ण विधि द्वारा जिसे **पार्कीज विधि** कहते हैं, प्राप्त की जाती है। इसमें जिंक की अल्प मात्रा (लगभग 1%) पिघले सीस के साथ विलोडित कर दी जाती है। द्रव जिंक द्रव सीस में अविलेय है और द्रव जिंक में रजत की विलेयता द्रव सीस की अपेक्षा प्रायः 3000 गुना अधिक है। अतः जिंक-रजत प्रावस्था सतह पर आ जाती है और मूषा के ठंडे होने पर ठोस हो जाती है, जिसे निकाल लिया जाता है। तब जिंक को आसवन

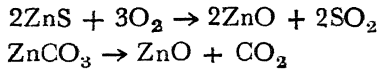
द्वारा पृथक् किया जा सकता है और रजत बच रहता है। सीस में विद्यमान स्वर्ण को भी इसी विधि से पृथक् किया जाता है।

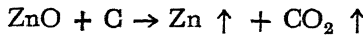
स्वर्ण को इसके अयस्कों से प्राप्त करने के लिये पहले अयस्क को विचूर्णित किया जाता है और फिर ताम्र पट्टिकाओं के ऊपर धोया जाता है जिन पर पारदमिश्रण का एक स्तर प्रलेपित रहता है। पारदमिश्रण में स्वर्ण विलयित हो जाता है जिसे खुरच कर निकाल लेते हैं और फिर स्वर्ण को आसवन द्वारा पृथक् कर लेते हैं। तब अवशिष्ट भाग को सायनाइड विलयन से उपचारित करते हैं और सायनाइड विलयन से स्वर्ण को विद्युत्अपघटन अथवा जिंक के उपचार द्वारा प्राप्त करते हैं:

$$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Au(CN)_2^- + 4OH^-$$
$$2Au\,(CN)_2^- + Zn \rightarrow 2Au + Zn(CN)_4^{--}$$

25-3 जिंक, कैडमियम तथा पारद का धातुकर्म

जिंक का प्रमुख अयस्क स्फेलेराइट या ब्लेड, ZnS, है। इससे कम महत्वपूर्ण अयस्कों में जिंकाइट, ZnO, स्मिथसनाइट, $ZnCO_3$, विलेमाइट, Zn_2SiO_4, कैलैमीन, $Zn_2SiO_3(OH)_2$ तथा फ्रैंक्लीनाइट, $Fe_2\ ZnO_4$, के नाम गिनाये जा सकते हैं।

आगलन के पूर्व जिंक के कई अयस्कों को प्लवन द्वारा सान्द्रित किया जाता है। इसके पश्चात् सल्फाइड अयस्कों और कार्बोनेट अयस्कों को जारण (भर्जन) द्वारा आक्साइड में परिवर्तित किया जा सकता है:

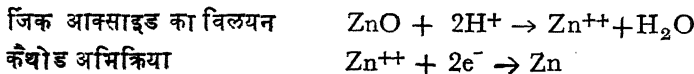
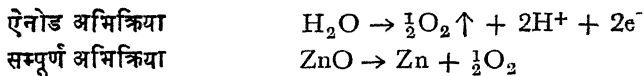
$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$
$$ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2$$

अब जिंक आक्साइड को कार्बन के साथ मिलाकर अग्निसह मिट्टी के रिटार्ट में इतने उच्च ताप तक गरम किया जाता है जिससे कि जिंक बाष्पीकृत हो जाता है:

$$ZnO + C \rightarrow Zn \uparrow + CO_2 \uparrow$$

जिंक बाष्प को अग्निसह मिट्टी के संग्राहकों में संघनित किया जाता है। सर्वप्रथम ठंडे संघनक में जिंक सूक्ष्म चूर्ण के रूप में संघनित होता है जिसे **जिंक-धूलि** कहते हैं। इसमें कुछ जिंक आक्साइड भी रहता है। संग्राहक के तप्त हो उठने पर बाष्प द्रव के रूप में संघनित होती है जिसे सिलों में ढाल लेते हैं, जो "**स्पेल्टर**" कहलाती हैं। स्पेल्टर में कैडमियम, लोह, सीस तथा आर्सेनिक की अल्प मात्रायें रहती हैं। इसका ठीक से परिष्कार पुनः आसवन द्वारा किया जा सकता है।

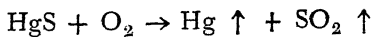
जिंक आक्साइड को विद्युत्अपघटन द्वारा भी अपचित कर सकते हैं। इसे सल्फ्यूरिक अम्ल में विलयित कर लिया जाता है और फिर ऐल्यूमिनियम चादरों को कैथोड के रूप में रखकर विद्युत्अपघटन किया जाता है। निक्षेपित जिंक को जो 99.95% तक शुद्ध रहता है, कैथोड में से खुरच लिया जाता है और पिघलाकर सिलों में ढाल लिया जाता है। किन्तु जहाँ विशुद्ध जिंक की आवश्यकता होती है, जैसे कि पीतल के उत्पादन में, वहाँ इसे इसी रूप में व्यवहार में लाया जाता है। इस प्रक्रम में सल्फ्यूरिक अम्ल का पुनर्जनन निम्न अभिक्रियाओं के अनुसार होता है:

जिंक आक्साइड का विलयन	$ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{++} + H_2O$
कैथोड अभिक्रिया	$Zn^{++} + 2e^- \rightarrow Zn$

ऐनोड अभिक्रिया $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2\uparrow + 2H^+ + 2e^-$

सम्पूर्ण अभिक्रिया $ZnO \rightarrow Zn + \frac{1}{2}O_2$

कैडमियम की प्राप्ति जिंक के आगलन एवं परिष्करण में मुख्यतः सहजात के रूप में होती है। इसकी लगभग 1% मात्रा अनेक जिंक अयस्कों में पाई जाती है। कैडमियम के सल्फाइड, CdS, को **ग्रीनोकाइट** कहते हैं। जिंक की अपेक्षा कैडमियम अधिक बाष्पशील है और कैडमियम आक्साइड युत जिंक आक्साइड के अपचयन के समय यह संग्राहक में एकत्रित धूल के प्रथम प्रभागों में ही सान्द्रित हो जाता है।

पारद विशुद्ध पारद के छोटे छोटे गोलों में प्राकृत धातु के रूप में तथा क्रिस्टलीय रजत पारद मिश्रण के रूप में पाया जाता है। इसका सबसे महत्वपूर्ण अयस्क एक लाल खनिज सिन्नाबार, HgS, है। वायु के झोंके की उपस्थिति में रिटार्ट के गरम करने से ही सिन्नाबार आगलित हो जाता है और पारद बाष्प को एक संग्राहक में संघनित कर लिया जाता है:

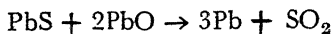
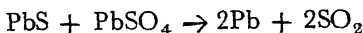
$$HgS + O_2 \rightarrow Hg\uparrow + SO_2\uparrow$$

25-4 वंग (टिन) तथा सीस (लेड) का धातुकर्म

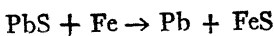
वंग का प्रमुख अयस्क कैसीटराइट, SnO_2, है जिसके मुख्य निक्षेप कोलम्बिया तथा **ईस्ट इण्डीज** में पाये जाते हैं। पहले कच्चे अयस्क को पीस करके जल की धारा में धोते हैं जिससे गुरु कैसीटराइट में से हल्का विधातु (गैंग) पृथक् हो जाता है। तब फिर अयस्क को जारित करके लोह तथा ताम्र के सल्फाइडों को ऐसे पदार्थों में आक्सीकृत कर दिया जाता है जो जल निष्कर्षण द्वारा विलग हो जाते हैं। परिष्कृत अयस्क को कार्बन के साथ मिलाकर परावर्तनी भट्टी में अपचित किया जाता है। इस प्रकार से निर्मित कच्चे वंग को मृदु ऊष्मा में पुनः आगलित किया जाता है जिससे कि विशुद्ध धातु उच्च ताप पर गलनीय अशुद्धियों से, मुख्यतः लोह तथा आर्सेनिक के यौगिकों से, पृथक् होकर बहकर बाहर चली आती है। कुछ वंग विद्युत्अपघटन द्वारा परिष्कृत किया जाता है।

सीस का प्रमुख अयस्क गैलिना, PbS, है जो प्रायः सुन्दर घनीय क्रिस्टलों के रूप में संयुक्त राज्य अमेरिका, स्पेन तथा मेक्सिको के वृहत् निक्षेपों में पाया जाता है। इस अयस्क को पहले तब तक जारित किया जाता है जब तक कि इसका कुछ अंश लेड आक्साइड, PbO, तथा लेड सल्फेट, $PbSO_4$ में परिणत नहीं हो जाता। इसके पश्चात् भट्टी की वायु-सम्पूर्ति बन्द कर जाती है और ताप वर्द्धित किया जाता है। तब निम्न अभिक्रियाओं के अनुसार धात्विक सीस उत्पन्न होता है:

$$PbS + 2PbO \rightarrow 3Pb + SO_2$$

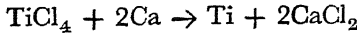
तथा

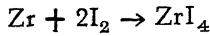
$$PbS + PbSO_4 \rightarrow 2Pb + 2SO_2$$

गैलिना को रद्दी लोहे के साथ गरम करके भी कुछ सीस तैयार किया जाता है:

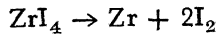
$$PbS + Fe \rightarrow Pb + FeS$$

सीस में से रजत का पृथक्करण प्रायः पार्कीज विधि द्वारा किया जाता है जिसका वर्णन अनुभाग 25.2 में हो चुका है। कुछ विशुद्ध सीस विद्युत्अपघटनी परिष्करण द्वारा तैयार किया जाता है।

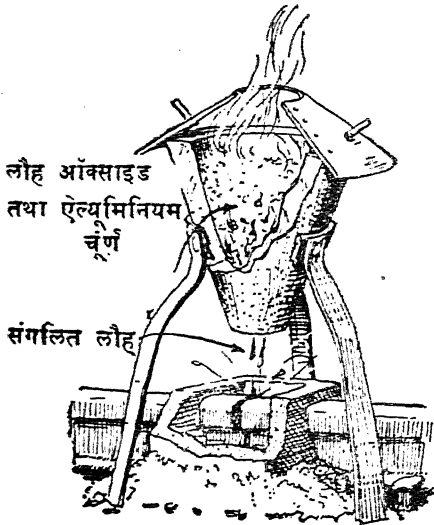
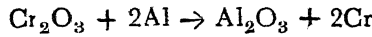
25-5 धातु आक्साइडों अथवा हैलोजेनाइडों का अपचयन

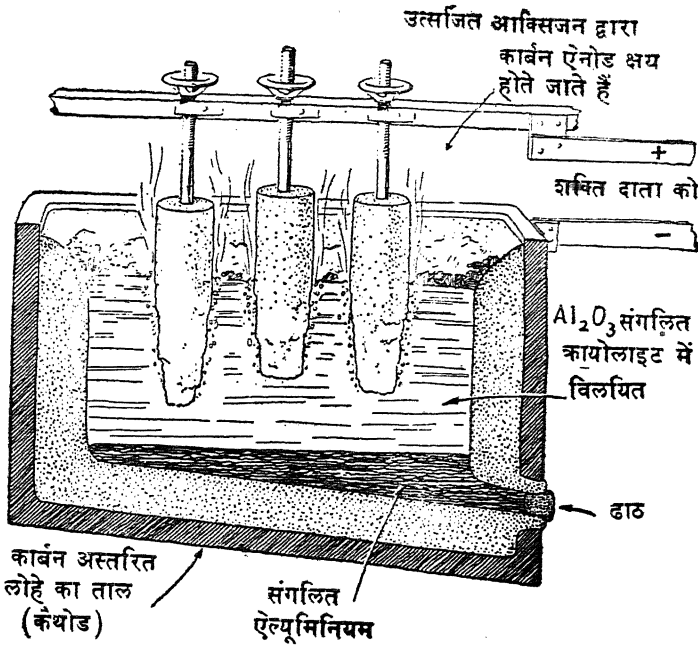
कुछ धातुओं को, जिनमें टाइटैनियम, जिर्कोनियम, हैफनियम, लैंथानम तथा लैंथानन सम्मिलित हैं उनके आक्साइडों या हैलोजेनाइडों को अधिक विद्युत्‌धनात्मक धातु के साथ अभिक्रिया कराकर अधिक सुगमता के साथ प्राप्त किया जाता है। इस कार्य के लिये प्रायः सोडियम, पोटैसियम, कैल्सियम तथा ऐल्यूमिनियम का व्यवहार किया जाता है। इस प्रकार, कैल्सियम द्वारा टाइटैनियम टेट्राक्लोराइड का अपचयन कराकर टाइटैनियम तैयार किया जा सकता है :

$$TiCl_4 + 2Ca \rightarrow Ti + 2CaCl_2$$

टाइटैनियम, जिर्कोनियम तथा हैफनियम का परिष्कार उनके टेट्राआयोडाइडों का एक तप्त तार पर अपघटित करके किया जाता है। अशुद्ध धातु को आयोडीन के साथ निर्वातित पलिघ में गरम किया जाता है जिससे गैस रूप में टेट्राआयोडाइड उत्पन्न होता है :

$$Zr + 2I_2 \rightarrow ZrI_4$$

यह गैस तप्त तन्तु के सम्पर्क में आकर वहीं पर अपघटित हो जाती है और विशुद्ध धातु का तार निर्मित करती है :

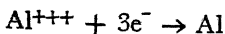
$$ZrI_4 \rightarrow Zr + 2I_2$$

ऐल्यूमिनियम द्वारा धातु आक्साइड के अपचयन से धातु बनाने के प्रक्रम को **ऐल्यूमिनोऊष्मीय प्रक्रम** कहते हैं। उदाहरणार्थ, चूर्णित क्रोमियम (III) आक्साइड तथा विचूर्णित ऐल्यूमिनियम के मिश्रण को दहन करके क्रोमियम प्राप्त किया जा सकता है :

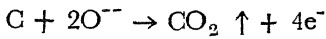
$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$$

चित्र 25-1 ऐल्यूमिनोऊष्मीय प्रक्रम द्वारा धातु (यहाँ पर लौह) की तैयारी।

इस अभिक्रिया द्वारा इतनी अधिक ऊष्मा उन्मुक्त होती है कि क्रोमियम पिघल जाता है। यह ऐल्यूमिनो-ऊष्मीय प्रक्रम किसी तरल धातु की अल्प मात्रा प्राप्त करने का एक सुगम साधन है। उदाहरणार्थ, संधानित करने के लिये लोह की प्राप्ति (चित्र 25.1) के हेतु।

चित्र 25-2 ऐल्यूमिनियम का विद्युत्अपघटनी परिष्करण।

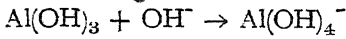
25-6 ऐल्यूमिनियम का विद्युत्अपघटनी उत्पादन

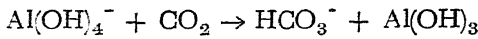
समस्त व्यापारिक ऐल्यूमिनियम विद्युत्अपघटनी विधि से बनाया जाता है। यह विधि सन् 1886 ई० में एक अमेरिकी नवयुवक चार्ल्स एम० हाल (1863-1914) द्वारा तथा उसी वर्ष स्वतन्त्र रूप में एक नवयुवक फ्रांसीसी पी० एल० टी० एरू (हेरूल्ट) (1863-1914) द्वारा आविष्कृत की गई थी। एक कार्बन अस्तरित लोह के बक्स में, जो कैथोड का काम करता है, विद्युत्अपघट्य भरा रहता है जो पिघले हुये क्रयोलाइट खनिज, Na_3AlF_6 (अथवा AlF_3, NaF का मिश्रण जिसमें कभी-कभी गलनांक को निम्न करने के लिये CaF_2 मिला दिया जाता है) में ऐल्यूमिनियम आक्साइड, Al_2O_3, को विलयित करके तैयार किया जाता है (चित्र 25.2)। **बाक्साइट** खनिज से ऐल्यूमिनियम आक्साइड की प्राप्ति एक शोधन प्रक्रम द्वारा की जाती है, जिसका वर्णन नीचे किया जावेगा। सेल के ऐनोड कार्बन के बने होते हैं। विद्युत् प्रवाह के कारण इतनी ऊष्मा प्रदत्त होती है कि लगभग 1000° से० पर विद्युत्अपघट्य पिघला रहता है। विद्युत्अपघटनी प्रक्रम द्वारा जो ऐल्यूमिनियम धातु उत्पन्न होती है वह सेल की पेंदी में बैठ जाती है जिसे बाहर निकाल लेते हैं। **कैथोड अभिक्रिया इस प्रकार है:**

$$Al^{+++} + 3e^- \rightarrow Al$$

ऐनोड अभिक्रिया में इलेक्ट्रोडों का कार्बन भाग लेता है, और वह कार्बन डाइ आक्साइड में परिवर्तित हो जाता है :

$C + 2O^{--} \rightarrow CO_2 \uparrow + 4e^-$

ये सेल इलेक्ट्रोडों के मध्य लगभग 5 वोल्ट विभवान्तर पर क्रियाशील होते हैं।

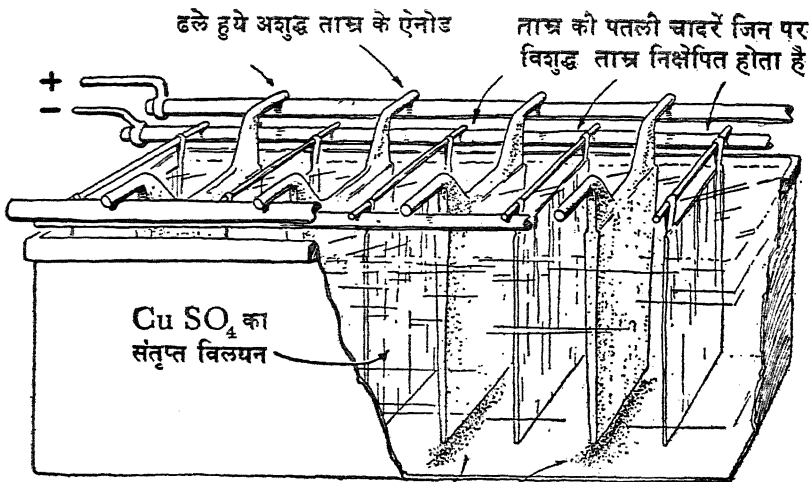
बाक्साइट ऐल्यूमिनियम खनिजों [$AlHO_2$, $Al(OH)_3$] का एक मिश्रण है जिसमें कुछ लोह आक्साइड भी मिला रहता है। इसे सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन के उपचार द्वारा परिष्कृत करते हैं, जो जलयोजित ऐल्यूमिनियम आक्साइड को ऐल्यूमिनेट आयन, $Al(OH)_4^-$ में विलयित करता है किन्तु लोह आक्साइड को विलयित नहीं करता :

$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$

इस विलयन को छान करके इसे कार्बन डाइ आक्साइड द्वारा अम्लीकृत करते हैं जिससे उपर्युक्त अभिक्रिया उलट जाती है और हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन, HCO_3^- बनते हैं :

$Al(OH)_4^- + CO_2 \rightarrow HCO_3^- + Al(OH)_3$

इस अवक्षिप्त ऐल्यूमिनियम हाइड्रोक्साइड को प्रज्ज्वलित करके (उच्च ताप तक गरम करके) निर्जलीकृत करते हैं जिससे विशुद्ध ऐल्यूमिनियम आक्साइड बनता है जो अब विद्युत्अपघट्य में डालने योग्य हो जाता है।

25–7 धातुओं का विद्युत्अपघटनी परिष्करण

अयस्कों में से रासायनिक या वैद्युतरासायनिक प्रक्रमों द्वारा प्राप्त की गई अनेक धातुओं का और अधिक परिष्कार विद्युतअपघटनी विधियों द्वारा किया जाता है।

कभी-कभी धात्विक ताम्र प्राप्त करने के लिए ताम्र अयस्क को सल्फ्यूरिक अम्ल से निष्कर्षित करके, फिर इस प्रकार से प्राप्त ताम्र सल्फेट विलयन का विद्युत्अपघटन

चित्र 25-3 ताम्र का विद्युत्अपघटनी परिष्करण।

किया जाता है जिससे ताम्र निक्षेपित हो जाता है। किन्तु अधिकांश ताम्र अयस्क रासायनिक अपचयन द्वारा कच्चे (अपरिष्कृत) ताम्र में परिणत हो जाते हैं जिसमें कार्बन अपचायक का काम करता है। इस कच्चे ताम्र को लगभग 2/3 इंच मोटी घनाग्र पट्टिकाओं के रूप में ढाल लिया जाता है और तब विद्युत्अपघटनी विधियों द्वारा परिष्कृत किया जाता है।

ताम्र के विद्युत्अपघटनी परिष्करण का यह प्रक्रम अत्यन्त सरल है (चित्र 25.3)। कच्चे ताम्र के ऐनोड, ग्रेफाइट से लेपित विशुद्ध ताम्र पट्टिकाओं से एक-एक के अन्तर पर लगे रहते हैं जिससे निक्षेप को सरलता से बाहर निकाला जा सके। इसमें ताम्र सल्फेट विद्युत्अपघट्य होता है। ज्योंही धारा प्रवाहित होती है, कच्चा ताम्र ऐनोड से विलयित होता है और शुद्धातिशुद्ध ताम्र कैथोड पर निक्षेपित होता रहता है। विद्युत वाहक बल श्रेणी में ताम्र के नीचे स्थित धातुयें, यथा, स्वर्ण, रजत तथा प्लैटिनम अविलेय रही आती हैं और अवपंक के रूप में ताल की पेंदी में एकत्रित होती रहती हैं जिसमें से वे फिर प्राप्य हो जाती हैं। अधिक सक्रिय धातुयें जैसे कि लोह, विलयन में ही रही आती हैं।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य एवं शब्द

अयस्क। धातुकर्म—धातुओं की प्राप्ति एवं परिष्करण।

ताम्र के अयस्क—प्राकृत ताम्र, क्यूप्राइट, कैलकोसाइट, कैलकोपाइराइट, मैलाकाइट, ऐज्योराइट। प्लवन द्वारा अयस्क का सान्द्रण। सल्फाइड अयस्क, CuS, का मैट के रूप में जारण। फफोलेदार ताम्र के रूप में आक्सीकरण। ताम्र का विद्युत्अपघटनी परिष्करण।

रजत के अयस्क—प्राकृत रजत, अर्जेन्टाइट, सेरार्गिराइट। पारदमिश्रण प्रक्रम, सायनाइड प्रक्रम, पार्कीज़ विधि। इसी प्रकार से स्वर्ण के धातुकर्म का सम्पन्न किया जाना।

जिंक के अयस्क—स्फैलेराइट, जिंकाइट, स्मिथसनाइट, विलेमाइट, कैलामीन, फ्रैंकलीनाइट। कार्बन के द्वारा जिंक आक्साइड अथवा विद्युत्अपघटन द्वारा जिंक आयन का अपचयन।

ग्रीनोकाइट, CdS। जिंक के सहजात के रूप में कैडमियम धातु।

सिन्नाबार, HgS। आक्सीकरण द्वारा पारद का उत्पादन।

कैसीटराइट, SnO_2। कार्बन द्वारा अपचयन।

गैलिना, PbS। जारण द्वारा अथवा लोह द्वारा अपचयन कराकर सीस का उत्पादन।

सोडियम, पोटैसियम, कैल्सियम अथवा ऐल्यूमिनियम द्वारा धातु के आक्साइडों या हैलोजेनाइडों का अपचयन। ऐल्यूमिनो-ऊष्मीय प्रक्रम।

बाक्साइट, $AlHO_2$ तथा $Al(OH)_3$। ऐल्यूमिनियम का विद्युत्अपघटनी उत्पादन।

अभ्यास

25.1 खनिज क्या है ? अयस्क क्या है ?

25.2 स्वर्ण एवं रजत प्राप्त करने की पारदमिश्रण विधि का वर्णन कीजिये।

25.3 सोडियम सायनाइड विलयन के साथ ब्रोमिराइट खनिज, AgBr, की अभिक्रिया एवं धात्विक रजत के निक्षेपण के समीकरण लिखिये।

25.4 अशुद्ध ताम्र सल्फाइड अयस्क से परिष्कृत ताम्र प्राप्त करने के प्रक्रम का वर्णन प्लवन, मैट तथा फफोलेदार ताम्र का उल्लेख करते हुये, कीजिये।

25.5 सीसे के अयस्क में अत्यल्प मात्रा में वर्तमान रजत तथा स्वर्ण को किस प्रकार प्राप्त किया जाता है ?

25 6 निम्न धातुओं के एक-एक अयस्क के नाम एवं सूत्र दीजिए :

जिंक, कैडमियम, पारद, वंग, सीस, ताम्र, रजत, स्वर्ण

25.7 जिंक सल्फेट विलयन में से 10 कि० ग्रा० प्रति घंटे के अनुसार जिंक निक्षेपण के लिये एक विद्युत्अपघटनी सेल में कितनी धारा प्रवाहित की जानी चाहिये।

25.8 1 कि० ग्रा० मैंगनीज (IV) आक्साइड के साथ कितना ऐल्यूमिनियम मिलाया जाय कि मैंगनीज धातु प्राप्त की जा सके ?

25.9 पोटैसियम द्वारा लैंथानम (III) क्लोराइड के अपचयन से लैंथानम प्राप्त करने का समीकरण लिखिये। अभिकारकों के कितने-कितने सापेक्ष भार लिये जाने चाहिये ?

25.10 आपके विचार से क्या लैंथानम प्राप्त करने के लिये पोटैसियम के स्थान पर ऐल्यूमिनियम का प्रयोग किया जा सकता है ? क्या कैलिसयम प्रयुक्त हो सकता है ? (इसके लिये विद्युत् वाहक बल श्रेणी देखिये)।

२६

लिथियम, बेरीलियम, बोरान तथा सिलिकान एवं उनके सगोत्री

इस अध्याय में हम आवर्त सारणी के I, II, III तथा IV समूहों की धातुओं, उपधातुओं एवं उनके यौगिकों की विवेचना करेंगे।

प्रथम समूह की क्षारीय धातुयें अत्यन्त प्रबल विद्युत् धनात्मक तत्व—अत्यन्त प्रबल धात्विक—के रूप में हैं। इनके अनेक यौगिकों का उल्लेख पिछले अध्यायों में किया जा चुका है। क्षारीय मृदा धातुयें भी अत्यन्त विद्युत्धनात्मक होती हैं।

बोरान, सिलिकान तथा जर्मेनियम उपधातुयें है जिनके गुणधर्म धातुओं और अधातुओं के मध्य होते हैं। उदाहरणार्थ, बोरान की विद्युत्चालकता* 1×10^{-6} मो / सेमी० है, यह मान धातुओं के मानों (उदाहरणार्थ ऐल्यूमिनियम के लिए 4×10^{-5} मो/सेमी० है) तथा अधातुओं के मानों (उदाहरणार्थ हीरे के लिए 2×10^{-13} मो/सेमी०) के मध्यवर्ती है। ये लवणों में धनायनों के रूप में न रहकर संगत आक्सिजन अम्ल बनाने की प्रवृति प्रदर्शित करते हैं।

सिलिकान (लैटिन शब्द सिलेक्स=फ्लिट) चतुर्थ समूह का द्वितीय तत्व है अतः यह कार्बन का सगोत्री है। जिस प्रकार से कार्बनिक जगत में कार्बन महत्वपूर्ण भूमिका अदा करता है उसी प्रकार अकार्बनिक जगत में सिलिकान। अधिकांश शैल, जिनसे पृथ्वी

*विद्युतचालकता वह धारा (एम्पीयरों में) है जो 1 सेमी० अनुप्रस्थ काट वाले एक दण्ड में से होकर इसके सिरों के मध्य 1 वोल्ट प्रति सेमी० लम्बाई के हिसाब से विद्युत विभवान्तर प्रयुक्त करने पर प्रवाहित हो। यह सेमी० में व्यक्त की जाती है।

की पपडी निर्मित है वे सिलिकेट खनिजों से ही बने हुए हैं और उनमें सिलिकान ही सबसे महत्वपूर्ण प्राथमिक रचक है।

कार्बनिक रसायन में कार्बन का महत्व कार्बन–कार्बन बन्धों के निर्माण की क्षमता के कारण है जिससे विभिन्न गुणधर्मों वाले संकर अणुओं का अस्तित्व हो सकता है। अकार्बनिक जगत में सिलिकान की प्रसिद्धि का कारण इस तत्व के एक दूसरे ही गुणधर्म के कारण है––कुछ ऐसे यौगिक ज्ञात हैं जिनमें सिलिकान परमाणु परस्पर सहसंयोजक बन्धों द्वारा जुड़े होते हैं। किन्तु ये यौगिक सापेक्षतः अप्रसिद्ध हैं। सिलिकेट खनिजों का विशिष्ट अंग है श्रृंखलाओं की उपस्थिति एवं अत्यधिक जटिल संरचनायें (संस्तर, त्रिविमीय ढाँचे) जिनमें सिलिकान परमाणु परस्पर प्रत्यक्षतः बन्धित न होकर आक्सिजन परमाणुओं से सम्बन्धित होते हैं। इन संरचनाओं की प्रकृति के सम्बन्ध में प्रस्तुत अध्याय के परवर्ती अनुभागों में विवेचना की गई है।

26–1 लिथियम, बेरीलियम, बोरान तथा सिलिकान एवं उनके सगोत्रियों की इलेक्ट्रानीय संरचना

सारणी 26.1 में I, II, III तथा IV समूहों के तत्वों की इलेक्ट्रानीय संरचना दी जा रही है। इस सारणी में

Z	तत्व	K	L		M			N				O			P	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p
3	Li	2	1													
4	Be	2	2													
5	B	2	2	1												
6	C	2	2	2												
11	Na	2	2	6	1											
12	Mg	2	2	6	2											
13	Al	2	2	6	2	1										
14	Si	2	2	6	2	2										
19	K	2	2	6	2	6		1								
20	Ca	2	2	6	2	6		2								
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2								
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2							
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1				
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2				
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2				
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2			
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		1	
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		2	
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2	
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2

आर्बिटलों के मध्य इलेक्ट्रानों का वितरण ठीक वैसा ही है जैसा कि ऊर्जा स्तर चार्ट (चित्र 5.6) में। केवल एक ही अपवाद है, वह यह कि लैंथानम के स्पेक्ट्रम अध्ययन से लैंथानम परमाणु की सामान्य दशा में 5d आर्बिटल में 1 इलेक्ट्रान की उपस्थिति पाई गई है जबकि ऊर्जा स्तर चार्ट में इसे $4f$ आर्बिटल में अंकित किया गया है।

प्रथम समूह के तत्वों में पूर्वगामी उत्तम गैस की अपेक्षा एक इलेक्ट्रान अधिक होता है, द्वितीय समूह के तत्वों में 2 और तृतीय समूह के तत्वों में 3 इलेक्ट्रान अधिक होते हैं। इन उत्तम गैस परमाणुओं में से प्रत्येक के वाह्यतम कोश में इलेक्ट्रानों का अष्टक होता है जिनमें से दो इलेक्ट्रान S आर्बिटल में और छह इलेक्ट्रान 3p आर्बिटल में होते हैं। धात्विक तत्वों के 1,2 या 3 वाह्यतम इलेक्ट्रान सरलतापूर्वक विलग हो जाते हैं और Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Be^{++}, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Al^{+++}, Sc^{+++}, Y^{+++} तथा La^{+++} धनायन बनते हैं। इन तत्वों में से प्रत्येक तत्व के यौगिकों की एक प्रमुख श्रेणी बनती है जिनमें इनकी आक्सीकरण संख्या, प्रथम समूह के लिए +1; द्वितीय समूह के लिये +2 अथवा तृतीय समूह के लिए +3 होती है। उपधातु बोरान के भी यौगिक हैं जिनमें इसकी आक्सीकरण संख्या +3 होती है किन्तु धनायन B^{+++} स्थायी नहीं होता।

एक ओर जहाँ तत्वों के क्रम में कार्बन बोरान के सन्निकट है और सिलिकान ऐल्यूमिनियम के, वहीं पर आवर्त-सारणी के चतुर्थ समूह के उत्तरोत्तर तत्व—जर्मेनियम, वंग तथा सीस, तृतीय समूह के संगत तत्वों, स्कैंडियम, इट्रियम तथा लैंथानम से काफी अन्तर पर हैं। जर्मेनियम, लोह संक्रमण श्रेणी के दश तत्वों के द्वारा स्कैंडियम से पृथक् है, वंग इट्रियम से पैलैडियम संक्रमण श्रेणी के दस तत्वों से तथा सीस लैंथानम से प्लैटिनम संक्रमण श्रेणी के दश तथा 14 लैंथाननों* से भी पृथक् हैं।

चतुर्थ समूह के प्रत्येक तत्व में चार संयोजकता-इलेक्ट्रान होते हैं जो वाह्यतम कोश के S तथा p आर्बिटलों में स्थित रहते हैं। इन तत्वों की उच्चतम आक्सीकरण संख्या +4 है। सिलिकान के सभी यौगिक इसी आक्सीकरण संख्या वाले होते हैं। जर्मेनियम, वंग तथा सीस में यौगिकों की दो श्रेणियां होती हैं—जो +4 तथा +2 आक्सीकरण संख्यायें प्रदर्शित करती हैं जिनमें से सीस के प्रसंग में बाद वाली संख्या पहले वाली की अपेक्षा अधिक महत्वपूर्ण है।

26-2 क्षारीय धातुयें तथा उनके यौगिक

प्रथम समूह के तत्व, लिथियम, सोडियम, पोटैसियम, रुबीडियम तथा सीजियम† रजत के समान श्वेत मुलायम धातुयें हैं जिनमें उच्च रासायनिक सक्रियता होती है। ये धातुयें विद्युत् की सर्वोत्कृष्ट चालक हैं। इनके कतिपय भौतिक गुणधर्म सारणी 26.2 में दिये हुए हैं। सारणी से यह विदित हो जायगा कि ये निम्न तापों पर पिघलती हैं—पाँच धातुओं में से चार धातुयें जल के क्वथनांक से भी नीचे पिघलती हैं। लिथियम, सोडियम तथा पोटै-

*रसायनज्ञों ने आवर्त प्रणाली के समूहों के नामतंत्र के सम्बन्ध में कुछ मतभेद है। हमने संक्रमण तत्वों को आवर्त सारणी के दीर्घ आवर्तों में तृतीय एवं चतुर्थ समूहों के मध्य स्थित माना है। एक दूसरा विकल्प जिसे इतनी ही मान्यता प्राप्त है वह इन्हें द्वितीय तथा तृतीय समूहों के में रखने का।

†छठी क्षारीय धातु, फ्रेंसियम (Fr) तत्व-87, केवल अत्यन्त सूक्ष्म मात्रा में प्राप्त की जा सकी है और इसके गुणधर्मों के सम्बन्ध में कोई सूचना नहीं प्रकाशित हुई है।

सियम धातुयें जल से हल्के होंती हैं। क्षारीय धातुओं की वाष्पें मुख्यतः एक-परमाणुक होती हैं। साथ ही साथ अल्प सान्द्रता में द्विपरमाणुक अणु (Li_2 इत्यादि) भी रहते हैं जिनमें दोनों परमाणु एक सहसंयोजक बन्ध द्वारा जुड़े होते हैं।

सारणी 26-2

क्षारीय धातुओं के कतिपय गुणधर्म

	संकेत	परमाणु संख्या	परमाणु भार	गलनांक से०	क्वथनांक से०	घनत्व ग्राम/सेमी०^3	धात्विक† त्रिज्या Å	आयनिक त्रिज्या* Å
लिथियम	Li	3	6.940	186°	1336°	0.530	1.55	0.60
सोडियम	Na	11	22.991	97.5°	880°	0.963	1.90	0.95
पोटैसियम	K	19	39.100	62.33	760°	0.857	2.35	1.33
रुबीडियम	Rb	37	85.48	38.5°	700°	1.594	2.48	1.48
सीज़ियम	Cs	55	132.91	28.5°	670°	1.992	2.67	1.69

*12 लिगैंडता के लिए।

§एकधा आवेशित धनायन के लिये (उदाहरणार्थ, Na^+) जिसकी लिगैंडता 6 है जैसे कि सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल में।

क्षारीय धातुयें पिघले हाइड्रोक्साइडों अथवा क्लोराइडों के विद्युत्अपघटन द्वारा तैयार की जाती हैं (अध्याय 10)। सक्रियता के कारण इन धातुओं को अक्रिय वायुमण्डल अथवा तेल के भीतर रखना चाहिये। ये धातुयें प्रयोगशाला में उपयोगी रासायनिक अभिकर्मकों का काम देती हैं और कार्बनिक रसायनों, रंजकों तथा लेड टेट्राएथिल (एथिल गैसोलीन का एक अवयव) के निर्माण में इनका औद्योगिक उपयोग (विशेषतः सोडियम का) होता है। सोडियम का उपयोग सोडियम बाष्प-दीपों में होता है और इसकी उच्च ऊष्मा-चालकता के कारण इसका प्रयोग वायुयान के इंजिनों के वाल्बों के नालों में होता है जिससे कि वाल्ब-सिरों से ऊष्मा बाहर संवाहित हो सके। तन्तुओं से इलेक्ट्रान उत्सर्जन की वृद्धि करने के लिये निर्वात नलिकाओं में सीजियम का प्रयोग किया जा सकता है।

ज्वाला में पीला रंग उत्पन्न करने के कारण सोडियम के यौगिकों को सरलतापूर्वक पहचाना जा सकता है। लिथियम ज्वाला को कार्मिन-रक्त रंग प्रदान करता है और पोटैसियम, रुबीडियम तथा सीज़ियम बैंगनी रंग। सोडियम की उपस्थिति में इन तत्वों का परीक्षण कोबाल्ट काँच के नीले छन्ने से किया जा सकता है।

क्षारीय धातुओं की खोज : कीमियागरों को सोडियम और पोटैसियम के कई यौगिक ज्ञात थे। धातुओं का पृथक्करण सर हम्फ्री डवी द्वारा सन् 1807 में उनके हाइड्रोक्साइडों के विद्युत्अपघटन द्वारा किया गया। सन् 1817 में स्वीडन के रसायनज्ञ जोहान आगस्ट आर्फवेडसन ने लिथियम के यौगिकों में एक नवीन तत्व की उप-

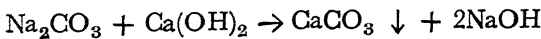
स्थिति बताई। यह तत्व सन् 1855 में पृथक्कृत हुआ। रुबीडियम और सीज़ियम की खोज सन् 1860 में जर्मन रसायनज्ञ रावर्ट विल्हेल्म बुंसन (1811-1899) ने स्पेक्ट्रमदर्शी द्वारा की। इसके एक वर्ष पूर्व बुन्सन तथा किर्खाफ़ ने स्पेक्ट्रमदर्शी का अविष्कार किया था, और सीज़ियम ही पहला तत्व था जिसकी खोज इस उपकरण की सहायता से की गई थी। सीज़ियम के स्पेक्ट्रम के नील क्षेत्र में दो द्युतिमान रेखायें होती हैं और रुबीडियम के स्पेक्ट्रम में दूरतम लाल में दो द्युतिमान रेखायें होती हैं (अनुभाग 28.5)।

लिथियम के यौगिक : स्पोडुमीन, $LiAlSi_2O_6$, एम्बलाइगोनाइट, $LiAlPO_4F$, तथा लेपिडोलाइट, $K_2Li_3Al_5Si_6O_{20}F_4$, खनिजों* में लिथियम विद्यमान रहता है। लिथियम युक्त खनिज को बेरियम क्लोराइड, $BaCl_2$, के साथ संगलित करके और फिर संगलित पिण्ड को जल से निष्कर्षित करके लिथियम प्राप्त किया जाता है। लिथियम का प्रयोग इसके यौगिकों के निर्माण में होता है।

लिथियम के यौगिकों का उपयोग काँच एवं तश्तरियों तथा चीनी मिट्टी की वस्तुओं के लिये काँचिका के उत्पादन में होता है।

सोडियम के यौगिक : सोडियम का सबसे महत्वपूर्ण यौगिक सोडियम क्लोराइड (सामान्य लवण) है। यह रंगविहीन घनों के रूप में जिनका गलनांक 801° से० है क्रिस्टलित होता है। इसमें विशेष लवणमय स्वाद होता है। यह समुद्री जल में 3% तक तथा ठोस निक्षेपों और सान्द्रित लवण-जलों (लवण-विलयनों) में, जो कुँओं से पम्प करके बाहर निकाले जाते हैं, पाया जाता है। प्रतिवर्ष इन स्रोतों से कई करोड़ टन सोडियम क्लोराइड प्राप्त किया जाता है। इसका मुख्य प्रयोग सोडियम तथा क्लोरीन के अन्य यौगिकों के बनाने तथा सोडियम धातु और क्लोरीन गैस के भी निर्माण में होता है। रक्त-प्लाज़्मा तथा अन्य शारीरिक तरलों में प्रति 100 मिली० में 0.9 ग्रा० सोडियम क्लोराइड रहता है।

सोडियम हाइड्रोक्साइड (कास्टिक सोडा) एक श्वेत आर्द्रताग्राही (जल आकृष्ट करने वाला) ठोस है जो जल में सुगमता से विलयित हो जाता है। इसके विलयन चिकने, साबुन जैसे स्पर्श वाले एवं त्वचा के प्रति संक्षारक (कास्टिक सोडा नाम में कास्टिक शब्द का अर्थ संक्षारक ही है) होते हैं। सोडियम हाइड्रौक्साइड या तो सोडियम क्लोराइड विलयन के विद्युत्अपघटन द्वारा अथवा सोडियम कार्बोनेट, Na_2CO_3, पर कैल्सियम हाइड्रोक्साइड, $Ca(OH)_2$, की अभिक्रिया द्वारा तैयार किया जाता है:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + 2NaOH$$

कैल्सियम कार्बोनेट अविलेय होने के कारण इस अभिक्रिया के अन्तर्गत अवक्षिप्त हो जाता है और सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन बच रहता है। सोडियम हाइड्रोक्साइड प्रयोगशाला का अत्यन्त उपयोगी अभिकर्मक एवं अत्यन्त महत्वपूर्ण औद्योगिक रसायन है। उद्योग के क्षेत्र में इसका व्यवहार, साबुन उत्पादन, पेट्रोलियम परिष्करण तथा कागज, कपड़े, कृत्रिम रेशम एवं सेल्यूलोस फिल्म एवं अन्य अनेक पदार्थों के उत्पादन में होता है। सोडियम कार्बोनेट का वर्णन अध्याय 7 में और अन्य अनेक सोडियम लवणों का उल्लेख पिछले अध्यायों में हो चुका है।

पोटैसियम के यौगिक : पोटैसियम क्लोराइड, KCl, रंगविहीन घनीय क्रिस्टल बनाता है जो सोडियम क्लोराइड के सदृश होते हैं। अन्य लवणों के साथ पोटैसियम क्लोराइड के वृहत् निक्षेप जर्मनी में स्टासफुर्ट और न्यूमेक्सिको में कार्ल्सबाड में

पाये जाते हैं। पोटैसियम क्लोराइड कैलीफोर्निया के मोजावे मरुस्थल में सर्लीज़ झील से भी प्राप्त किया जाता है।

पोटैसियम हाइड्रोक्साइड, KOH, अत्यन्त क्षारीय पदार्थ है जिसके गुणधर्म सोडियम हाइड्रोक्साइड के सदृश होते हैं। पोटैसियम के अन्य महत्वपूर्ण लवण पोटैसियम सल्फेट, K_2SO_4, पोटैसियम कार्बोनेट, K_2CO_3, तथा पोटैसियम हाइड्रोजन कार्बोनेट, $KHCO_3$, हैं जो सोडियम के संगत लवणों से समानता रखते हैं।

पोटैसियम हाइड्रोजन टार्टरेट (टार्टार मलाई), $KHC_4H_4O_6$, अंगूरों के रस का एक अवयव है। कभी-कभी अंगूर की जेली में इसके क्रिस्टल बन जाते हैं। यह बेकिंग चूर्ण के बनाने में प्रयुक्त होता है जिसका उल्लेख अनुभाग 7.5 में हो चुका है।

पोटैसियम यौगिकों का प्रमुख उपयोग उर्वरकों में होता है। मिट्टी में से सान्द्रित होकर पौदों के तरलों में पोटैसियम आयन की वृहत् मात्रा वर्तमान रहती है तथा पौदों के विकास के लिये मिट्टी में पोटैसियम लवणों का वर्तमान रहना आवश्यक भी होता है। यदि मिट्टी में पोटैसियम की न्यूनता हो जाय तो पोटैसियम सल्फेट अथवा पोटैसियम के अन्य लवणों से युक्त उर्वरक का व्यवहार करना चाहिये।

रुबीडियम तथा सीज़ियम के यौगिक पोटैसियम से बहुत मिलते-जुलते हैं। इनके कोई महत्वपूर्ण उपयोग नहीं हैं।

26–3 क्षारीय मृदा धातुयें एवं उनके यौगिक

आवर्त सारणी के द्वितीय समूह की धातुयें, बेरीलियम, मैगनीशियम, कैल्सियम, स्ट्रांशियम, बेरियम तथा रेडियम हैं, जो **क्षारीय मृदा धातुयें** कहलाती हैं। उनके कुछ गुणधर्म सारणी 26.3 में सूचीबद्ध हैं। ये धातुयें क्षारीय धातुओं की अपेक्षा अधिक कठोर और कम सक्रिय होती हैं। सभी क्षारीय मृदा धातुओं के यौगिक संघटन में समान होते हैं। वे सभी आक्साइड MO, हाइड्रोक्साइड $M(OH)_2$, कार्बोनेट MCO_3, सल्फेट MSO_4, इत्यादि बनाती हैं (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba या Ra)।

सारणी 26–3

क्षारीय मृदा धातुओं के कतिपय गुणधर्म

	संकेत	परमाणु संख्या	परमाणु भार	गलनांक* से०	घनत्व ग्रा०/सेमी०	धात्विक त्रिज्या Å	आयनिक** त्रिज्या Å
बेरीलियम	Be	4	9.011	1350°	1.86	1.12	0.31
मैगनीशियम	Mg	12	24.32	651°	1.75	1.60	0.65
कैल्शियम	Ca	20	40.08	810°	1.55	1.97	0.99
स्ट्रांशियम	Sr	38	87.63	800°	2.60	2.15	1.13
बैरियम	Ba	56	137.36	850°	3.61	2.22	1.35
रैडियम	Ra	88	226.05	960°	(4.45)	(2.46)***	

†इन धातुओं के क्वथनांक अनिश्चित हैं। वे गलनांकों से लगभग 600° उच्च होते हैं।

††द्विगुणित आवेशित धनायन के लिये, जिसकी लिगैण्डता 6 है।

†††परिमापित

क्षारीय मृदा वंश पर एक टिप्पणी : प्रारम्भ में रसायनज्ञों ने अनेक अधात्विक पदार्थों को "मृदा" नाम प्रदान किया। मैगनीशियम आक्साइड तथा कैल्सियम आक्साइड की अभिक्रियायें क्षारीय ज्ञात होने पर इन्हें क्षारीय मृदा कहा गया। धातु रूप में इन्हें (मैगनीशियम, कैल्सियम, स्ट्रांशियम तथा बैरियम) हम्फ्री डेवी ने सन् 1808 में पृथक् किया। बेरीलियम की खोज सन् 1798 में बेरिल खनिज ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) में की गई और सन् 1828 में इसे पृथक् किया गया।

बेरीलियम : बेरीलियम एक हल्का, रजत के समान श्वेत धातु है जिसे बेरीलियम क्लोराइड, $BeCl_2$, तथा सोडियम क्लोराइड के संगलित मिश्रण के विद्युत्अपघटन द्वारा तैयार किया जाता है। यह धातु एक्स-किरण नलिकाओं के गवाक्षों को बनाने में काम आती है (एक्स किरणें सरलतापूर्वक निम्न परमाणु संख्या वाले तत्वों का भेदन कर सकती हैं, और बेरीलियम में तो अत्यन्त हल्के तत्वों के सर्वश्रेष्ठ सामान्य गुणधर्म पाये जाते हैं)। यह विशिष्ट मिश्र-धातुओं के रचक के रूप में भी प्रयुक्त होती है। ताम्र के साथ लगभग 2% बेरीलियम मिलाने से एक कठोर मिश्रधातु प्राप्त होती है जो कमानियों के निर्माण में विशेष रूप से प्रयुक्त होती है।

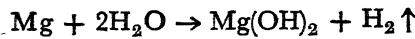
बेरीलियम का प्रमुख अयस्क बेरिल, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, है। मरकत बेरिल के क्रिस्टल हैं जिनमें रंचमात्र क्रोमियम उपस्थित होने से हरा रंग आ जाता है। बेरूज़ (एकुआमेरीन) भी बेरिल की नीलहरित किस्म है।

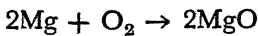
बेरीलियम आक्साइड, BeO, को छोड़कर, बरीलियम के यौगिकों का कोई विशेष महत्व नहीं। यह यूरेनियम पुञ्जों में प्रयुक्त होता है जिनमें यूरेनियम से प्लूटोनियम बनाया जाता है (अध्याय 32)।

बेरीलियम के यौगिक अत्यन्त विषैले होते हैं। विचूर्णित धातु की धूल अथवा इसके आक्साइड गम्भीर बीमारियाँ उत्पन्न कर सकते हैं।

मैगनीशियम : संगलित मैगनीशियम क्लोराइड के विद्युत्अपघटन तथा कार्बन या फेरो-सिलिकान (लोह तथा सिलिकान की मिश्रधातु) द्वारा मैगनीशियम आक्साइड के अपचयन द्वारा भी मैगनीशियम धातु तैयार की जाती है। कैल्सियम तथा क्षारीय धातुओं के अतिरिक्त ज्ञात धातुओं में मैगनीशियम सबसे अधिक हल्का होता है। इसका व्यवहार कम भार वाली मिश्रधातुओं में होता है, यथा मैगनेलियम (10% मैगनीशियम तथा 90% ऐल्यूमिनियम) में।

मैगनीशियम उबलते हुये जल के साथ अभिक्रिया करके मैगनीशियम हाइड्रोक्साइड, $Mg(OH)_2$, बनाता है जो एक क्षारीय पदार्थ है :

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

मैगनीशियम वायु में दीप्तमान श्वेत प्रकाश के साथ जलता है और मैगनीशियम आक्साइड, MgO, बनाता है जिसका पुराना नाम **मैगनीशिया** है :

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$$

क्षणदीप (कौंधवर्ती) चूर्ण मैगनीशियम चूर्ण तथा किसी एक आक्सीकारक का मिश्रण होता है।

मैगनीशियम आक्साइड को जल में आलम्बित करके आमाशय की अम्लता को उदासीन किया जाता है एवं मृदुविरेचक की तरह औषधि में (मैगनीसिया दुग्ध कहकर) प्रयुक्त

किया जाता है। मैगनीशियम सल्फेट, या एप्सम लवण, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, विरेचक के रूप में प्रयुक्त होता है।

मैगनीशियम कार्बोनेट, $MgCO_3$, प्रकृति में **मैगनेसाइट** खनिज के रूप में पाया जाता हैं। यह ताम्रसंपरिवर्तकों एवं खुली-भट्टी इस्पात भट्टियों में क्षारीय अस्तर के रूप में प्रयुक्त होता है (अध्याय 27)।

कैल्सियम : धात्विक कैल्सियम संगलित कैल्सियम क्लोराइड, $CaCl_2$, के विद्युत्अपघटन द्वारा तैयार किया जाता है। यह धातु रंग में रजत के समान श्वेत एवं सीस से भी कुछ कठोर होती है। यह जल के साथ अभिक्रिया करती है और प्रज्ज्वलित की जाने पर वायु में जलकर कैल्सियम आक्साइड, CaO, तथा कैल्सियम नाइट्राइड, Ca_3N_2, का मिश्रण उत्पन्न करती है।

कैल्सियम के अनेक व्यावहारिक उपयोग हैं—लोह तथा इस्पात में, ताम्र एवं ताम्र मिश्रधातुओं में अनाक्सीकारक (आक्सीजन हटाने वाला पदार्थ) के रूप में, सीस की मिश्र-धातुओं (बियरिंग के धातु रूप में या विद्युत् केबिलों के आवरण में) तथा ऐल्यूमिनियम की मिश्रधातुओं में एक रचक के रूप में तथा आक्साइडों से अन्य धातुओं को तैयार करने में अपचायक के रूप में कैल्सियम काम आता है।

कैल्सियम ठंडे जल के साथ अभिक्रिया करके कैल्सियम हाइड्रोक्साइड, $Ca(OH)_2$, बनाता है और प्रज्ज्वलित करने पर वायु में सरलतापूर्वक जल करके कैल्सियम आक्साइड, CaO, उत्पन्न करता है।

प्रकृति में कैल्सियम सल्फेट **जिप्सम** खनिज, $CaSO_4 . 2H_2O$, के रूप में पाया जाता है। जिप्सम एक श्वेत पदार्थ है जो व्यापारिक रूप में भित्तिपट की गढ़ाई तथा **पैरिस प्लास्टर** के बनाने में प्रयुक्त होता है। जब जिप्सम को 100^o से॰ से कुछ ऊपर गरम किया जाता है तो क्रिस्टलन-जल के तृतीय-चतुर्थांश की हानि हो जाती है, और एक विचूर्णित पदार्थ, $CaSO_4 . \frac{1}{2}H_2O$ बनता है जो **पैरिस प्लास्टर** कहलाता है। अधिक ताप तक गरम करने पर निर्जल $CaSO_4$ बनता है जो जल के साथ धीरे-धीरे अभिक्रिया करता है। जल डालने पर पैरिस प्लास्टर के लघु क्रिस्टल विलयित हो जाते हैं और फिर दीर्घ सूचिकाओं के रूप में $CaSO_4 . 2H_2O$, क्रिस्टलित हो जाते हैं। ये सूचिकायें एक साथ बढ़ करके एक वैसा ही ठोस पिण्ड बना देती हैं जिस रूप के साँचे में आर्द्र चूर्ण भरा गया था।

स्ट्रांशियम : स्ट्रांशियम के प्रमुख खनिज स्ट्रांशियम सल्फेट, या सेलेस्टाइट, $SrSO_4$, तथा स्ट्रांशियम कार्बोनेट या स्ट्रांशियनाइट, $SrCO_3$, हैं।

स्ट्रांशियम कार्बोनेट को नाइट्रिक अम्ल में विलयित करके स्ट्रांशियम नाइट्रेट, $Sr(NO_3)_2$, बनाते हैं। इसके साथ कार्बन तथा गन्धक मिलाकर इसका प्रयोग आतिशबाजी, संकेत (सिगनल) कवचों तथा रेल की पटरी के लूकों में लाल अग्नि उत्पन्न करने के लिये किया जाता है। इसी कार्य के लिये स्ट्रांशियम क्लोरेट, $Sr(ClO_3)_2$, का भी प्रयोग होता है। स्ट्रांशियम के अन्य यौगिक कैल्सियम के यौगिकों के ही समान हैं। स्ट्रांशियम धातु का कोई व्यावहारिक उपयोग नहीं है।

बेरियम : बेरियम धातु का कोई विशिष्ट उपयोग नहीं है। इसके प्रमुख यौगिक बेरियम सल्फेट, $BaSO_4$, तथा बेरियम क्लोराइड, $BaCl_2 . 2H_2O$, हैं, जिनमें से प्रथम जल तथा तनु अम्लों में अत्यल्प विलेय है और जब कि दूसरा जल में विलेय है। प्रकृति में बेरियम सल्फेट **बैराइट** खनिज के रूप में पाया जाता है।

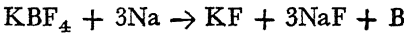
उच्च परमाणु संख्या वाले समस्त तत्वों की भाँति बेरियम भी एक्स-किरणों का पर्याप्त अवशोषण करता है और बेरियम सल्फेट तथा जल को एक पतली लेई को "बेरियम आहार" के रूप में खिला करके अंतड़ियों का व्यतिरेक एक्स-किरण फोटोग्राफ (चित्र) तथा प्रतिदीप्तलेखी दृश्य खींचा जाता है। इस पदार्थ की विलेयता इतनी कम है कि इसमें अधिकांश बेरियम लवणों की सी विषाक्तता उत्पन्न नहीं हो पाती।

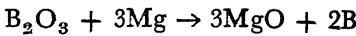
बेरियम नाइट्रेट, $Ba(NO_3)_2$, तथा **बेरियम क्लोरेट**, $Ba(ClO_3)_2$, का प्रयोग आतिशबाजी में हरी अग्नि उत्पन्न करने के लिये होता है।

रेडियम : रेडियम के यौगिक बेरियम के यौगिकों के ही समान हैं। रेडियम तथा उसके यौगिकों का एकमात्र महत्वपूर्ण गुणधर्म है उनकी रेडियोऐक्टिवता जिसका उल्लेख अध्याय 3 में हो चुका है, और जिसकी विवेचना आगे चलकर अध्याय 32 में की जावेगी।

26–4 बोरान

पोटैसियम टेट्राफ्लुओरोबोरेट, KBF_4, को मैगनीशियम आक्साइड के अस्तर वाली मूषा में सोडियम के साथ गरम करके बोरान प्राप्त किया जा सकता है :

$$KBF_4 + 3Na \rightarrow KF + 3NaF + B$$

बोरिक आक्साइड B_2O_3 को विचूर्णित मैगनीसियम के साथ गरम करके भी इस तत्व को प्राप्त किया जा सकता है :

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 3MgO + 2B$$

बोरान पारदर्शी चमकीले क्रिस्टल बनाता है जो हीरे के ही तुल्य कठोर होते हैं।

कार्बन के साथ बोरान B_4C यौगिक बनाता है। यह **बोरान कार्बाइड** है जो हीरे के बाद सबसे कठोर ज्ञात पदार्थ है, और इसीलिये इसका सर्वाधिक उपयोग अपर्घषक के रूप में तथा अत्यन्त कठोर पदार्थों को पीसने के लिये छोटी ओखली तथा मूसली बनाने के लिये होता है।

बोरिक अम्ल, H_3BO_3, मध्य इटली के ज्वालामुखी के बाष्प-फुहारों में विद्यमान है। यह एक श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है जो अत्यन्त बाष्पशील होने के कारण भाप के साथ वाहित हो सकता हैं। **बोरैक्स** को किसी अम्ल से अभिकृत करके बोरिक अम्ल बनाया जा सकता है। यह अत्यन्त तनु (क्षीण) अम्ल है और एक मृदु रोगाणुरोधक के रूप में औषधि में प्रयुक्त होता है।

बोरान के यौगिकों का प्रमुख स्रोत बोरेट के जटिल खनिज हैं जिनमें **बोरैक्स** अर्थात् सोडियम टेट्राबोरेट डेकाहाइड्रेट, $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$, **कर्नाइट** अर्थात् सोडियम टेट्राबोरेट टेट्राहाइड्रेट, $Na_2B_4O_7 . 4H_2O$, (जल डालने से बोरैक्स बनता है) तथा **कोलेमैनाइट** अर्थात् कैल्सियम हेक्साबोरेट पेंटाहाइड्रेट, $Ca_2B_6O_{11} . 5H_2O$, सम्मिलित हैं। इन खनिजों के प्रधान निक्षेप कैलीफोर्निया में पाये जाते हैं।

बोरैक्स का उपयोग कुछ प्रकार के **इनैमेल** तथा काँच के बनाने (यथा पाइरेक्स काँच, जिसमें लगभग 12% B_2O_3 होता है) जल के मृदुकरण, घरेलू परिष्कारक के रूप में

तथा संधानक धातुओं में द्रावक* के रूप में होता है। इनमें से अन्तिम उपयोग पिघले बोरैक्स द्वारा धात्विक आक्साइडों को विलयित करने की क्षमता पर निर्भर करता है। इसके द्वारा बोरेट बनते हैं।

26–5 ऐल्यूमिनियम

ऐल्यूमिनियम तथा इसके सगोत्रियों के कतिपय भौतिक गुणधर्म सारणी 26.4 में दिये हुये हैं। ऐल्यूमिनियम लोह की अपेक्षा $\frac{1}{3}$ सघन होता है और इसकी कुछ मिश्रधातुयें यथा डुरैलुमिन (जिसका वर्णन आगे दिया गया है) मृदु इस्पात की भाँति दृढ़ होती हैं। हल्केपन एवं दृढ़ता के इस समन्वय के कारण तथा साथ ही निम्न मूल्य के कारण ही ऐल्यूमिनियम की मिश्रधातुओं का अत्यधिक उपयोग वायुयान निर्माण में किया जाता है। ऐल्यूमिनियम का प्रयोग ताम्र के स्थान पर विद्युत्‌रोधी के रूप में होता है क्योंकि इसकी वैद्युत चालकता ताम्र की अपेक्षा लगभग 80% है। इसके धातु कर्म की विवेचना अध्याय 25 में ही की जा चुकी है।

यह सक्रिय धातु है (विद्युत्‌वाहक बल श्रेणी में इसकी स्थिति पर ध्यान दें, अनुभाग 12.5) और जब इसे खूब गरम किया जाता है तो यह तीव्रता से वायु अथवा आक्सिजन में जलने लगती हैं। ऐल्यूमिनियम धूल वायु के साथ विस्फोटक मिश्रण बनाती है किन्तु साधारण दशाओं में ऐल्यूमिनियम पर ऐल्यूमिनियम आक्साइड की एक पतली चर्मल सतह चढ़ जाती है जिससे वह अधिक संक्षारण से सुरक्षित हो जाती है।

सारणी 26–4

तृतीय तथा चतुर्थ समूह के तत्वों के कतिपय भौतिक गुणधर्म

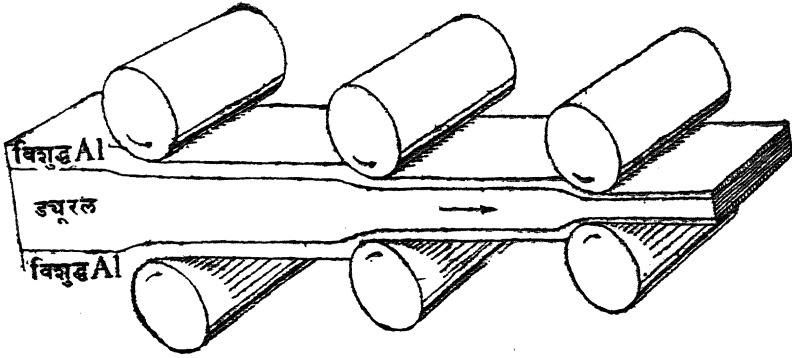
	परमाणु संख्या	परमाणु भार	घनत्व ग्राम सेमी०^3	गलनांक से०	परमाणविक त्रिज्या Å*
B	5	10.82	2.54	2300°	0.80
Al	13	26.98	2.72	660°	1.43
Sc	21	44.96	3.18	1200°	1.62
Y	39	88.92	4.51	1490°	1.80
La	57	138.92	6.17	826°	1.87
C†	6	12.011	3.52	3500°	0.77
Si	14	28.09	2.36	1440°	1.17
Ge	32	72.60	5.35	959°	1.22
Sn	50	118.70	7.30	232°	1.62
Pb	82	207.21	11.40	327°	1.75

*B, C, Si तथा Ge के लिये एकाकीबन्ध सहसंयोजक त्रिज्या, अन्यों के लिये धात्विक त्रिज्या (लिगैण्डता 12)।

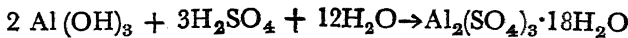
†हीरा

*यह एक पदार्थ है जिसे धातु आक्साइडों के साथ गरम करने पर एक द्रव बन जाता है। चालकता से अभिप्राय है इकाई अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल वाले तार के द्वारा विद्युत् की संवाहिता। ऐल्यूमिनियम का घनत्व ताम्र के घनत्व का केवल 30% है फलतः ताम्र की तार के तुल्य भार एवं उसी की लम्बाई के बराबर ऐल्यूमिनियम तार, ताम्र के तार को अपेक्षा 2.7 गुना अधिक विद्युत्-संवाहिता प्रदर्शित करती हैं।

ऐल्यूमिनियम की मिश्रधातुओं में से कुछ अत्यन्त उपयोगी हैं। **ड्यूरैलुमिन** या **ड्यूरैल** एक मिश्रधातु है (जिसमें लगभग 94.3% ऐल्यूमिनियम, 4% ताम्र, 0.5% मैंगनीज, 0.5% मैगनीशियम तथा 0.7% सिलिकान रहता है) जो विशुद्ध ऐल्यूमिनियम की अपेक्षा अधिक बलवान एवं चर्मल होती है। किन्तु यह संक्षारण के प्रति कम प्रतिरोधी है अतः कभी-कभी इसे विशुद्ध ऐल्यूमिनियम के लेप द्वारा सुरक्षित किया जाता है। विशुद्ध ऐल्यूमिनियम के दो खण्डों के बीच में दबी हुई ड्यूरैल की छड़ (बिलेट) को गोल-गोल लपेटने एवं संवानित करने से प्राप्त पट्टिका ऐलक्लैड पट्टिका कहलाती है (चित्र 26.1)।

प्रकृति में **ऐल्यूमिनियम आक्साइड** (ऐल्यूमिना) **कोरण्डम** खनिज के रूप में पाया जाता है। कोरण्डम और अशुद्ध कोरण्डम (एमरी) अपघर्षकों के रूप में प्रयुक्त होते हैं। विशुद्ध कोरण्डम रंगविहीन होता है। माणिक्य (रक्त) तथा नीलम (नीला या अन्य रंग का) पारदर्शी क्रिस्टलीय कोरण्डम हैं जिनमें अल्प मात्रा में अन्य धात्विक आक्साइड (क्रोमिक आक्साइड तथा टाइटैनियम आक्साइड) मिले रहते हैं। ऐल्यूमिनियम आक्साइड (गलनांक 2,050° से०) को अल्प मात्रा में अन्य आक्साइडों के मिश्रण के साथ पिघलाकर और फिर इसे इस प्रकार से ठंडा करके जिससे कि बड़े-बड़े क्रिस्टल उत्पन्न हो जायें, कृत्रिम माणिक्य और नीलम तैयार किये जा सकते हैं। इन मूल्यवान पत्थरों एवं प्राकृतिक पत्थरों में किसी प्रकार का भी अन्तर नहीं पाया जाता, सिर्फ इतना ही कि इनमें वायु के अभिलाक्षणिक गोलाकार सूक्ष्म बुल्ले वर्तमान रहते हैं। इनका उपयोग रत्नों के रूप में, घड़ियों तथा अन्य उपकरणों में धारुक (जवाहर) की भाँति तथा ठप्पों के रूप में जिनमें से होकर तारें खींची जा सकें, होता है।

चित्र 26.1 गोलाकार ऐल्यूमिनियम पट्टित पट्टिका।

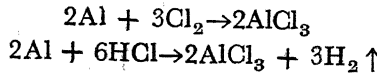
ऐल्यूमिनियम हाइड्रोक्साइड को सलफ्यूरिक अम्ल में विलयित करके **ऐल्यूमिनियम सल्फेट** $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ तैयार किया जा सकता है:

$$2\,Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 + 12H_2O \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$$

इसका उपयोग जल के परिष्कार तथा वस्त्रों की रँगाई और छपाई में **रंगबंधक** के रूप में होता है (**रंगबंधक** वह पदार्थ है जो रंजक को वस्त्र में स्थिर करके उसे अविलेय बना देता है)। ये दोनों ही उपयोग इसके इस गुणधर्म पर आधारित हैं कि जब इसे उदासीन अथवा साधारण क्षारीय जल की वृहत् मात्रा में विलयित किया जाता है तो ऐल्यूमिनियम हाइड्रोक्साइड का एक जिलेटिनी अवक्षेप बनता है। इसमें जो अभिक्रिया (जल अपघटन) घटित होती है

वह उपर्युक्त अभिक्रिया के विलोम है (अध्याय 20)। वस्त्रों को रँगते और छापते समय यह जिलेटनी अवक्षेप वस्त्र के ऊपर रंग को स्थिर कर देता है। जल परिष्कार करते समय यह विलयित एवं आलम्बित अपशुद्धियों को अधिशोषित कर लेता है जो हौज की पेंदी में इनके बैठ जाने पर पृथक् हो जाती हैं।

ऐल्यूमिनियम सल्फेट एवं पोटैसियम सल्फेट के विलयन के बाष्पीकरण से **फिटकरी**, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, के सुन्दर रंगविहीन घनीय (अष्टफलकीय) क्रिस्टल प्राप्त होते हैं। फिटकिरी का भी प्रयोग वस्त्रों के रँगने में रंगस्थापक के रूप में, जल परिष्कार करने में तथा कागज के भारण एवं सज्जाकरण के समय (सेल्यूलोस रेशों के छिद्रों में ऐल्यूमिनियम हाइड्रोक्साइड अवक्षिप्त करके) होता है।

तप्त ऐल्यूमिनियम के ऊपर शुष्क क्लोरीन या हाइड्रोजन क्लोराइड प्रवाहित करके **ऐल्यूमिनियम क्लोराइड** तैयार किया जाता है :

$$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3$$
$$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2 \uparrow$$

निर्जल लवण का प्रयोग अनेक रासायनिक प्रक्रमों में किया जाता है जिनमें से गैसोलीन बनाते समय की भंजन क्रिया भी एक है।

26–6 स्कैंडियम, इट्रियम, लैन्थानम तथा लैन्थानन

बोरान तथा ऐल्यूमिनियम के सगोत्रियों के रूप में स्कैंडियम, इट्रियम तथा लैंथानम* ऐल्यूमिनियम की ही भाँति के रंगविहीन यौगिक बनाते हैं जिनके आक्साइडों का सूत्र क्रमश: Sc_2O_3, Y_2O_3 तथा La_2O_3 हैं। इन तत्वों एवं इनके यौगिकों का अभी तक कोई महत्वपूर्ण उपयोग नहीं ज्ञात हुआ है।

सामान्यत: स्कैंडियम, इट्रियम तथा लैंथानम प्रकृति में चौदह लैंथाननों अर्थात् सीरियम (परमाणु संख्या 58) से लेकर लुटेसियम (परमाणु संख्या 71) के साथ साथ पाये जाते हैं।** इनमें से प्रोमीथियम (जिसे कृत्रिमत: तैयार किया जाता है) के अतिरिक्त ये सभी तत्व प्रकृति में अत्यल्प मात्रा में पाये जाते हैं। इनका प्रमुख स्रोत **मोनैज़ाइट** खनिज है जो फास्फेटों का मिश्रण है जिसमें थोड़ा थोरियम फास्फेट भी रहता है (अनुभाग 29.2)।

ये धातुयें स्वयं अत्यन्त विद्युत्धनात्मक हैं जिसके कारण ये कठिनाई के पश्चात् ही तैयार हो सकती हैं। इसके लिये संगलित आक्साइड–फ्लुओराइड मिश्रण का विद्युत्अपघटनी अपचयन किया जा सकता है। एक मिश्रधातु जिसमें लगभग 70% सीरियम तथा अन्य लैंथाननों एवं लोह की अल्पतर मात्रायें होती हैं खुरचे जाने पर स्फुलिंग प्रदान करता है। इस मिश्रधातु का अत्यधिक उपयोग सिगरेट एवं गैस प्रज्वालकों में होता है।

प्राय: ये तत्व त्रिधनात्मक होने के कारण $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ जैसे लवण निर्मित करते हैं। सीरियम एक सुस्पष्ट लवणों की श्रेणी भी निर्मित करता है जिसमें यह चतु: धना-

*ऐक्टीनियम, तृतीय समूह का सबसे भारी सदस्य है जो रेडियोऐक्टिव तत्व है और यूरेनियम अयस्कों में अत्यन्त सूक्ष्म मात्रा में पाया जाता है (अध्याय 32)।

**प्राय: लैन्थानम को दुर्लभ मृदा तत्वों (लैन्थाननों) में से एक माना जाता। सुविधा की दृष्टि से लैन्थानम को तृतीय समूह का सदस्य मान लिया गया है जिससे लैन्थानन समूह में 14 तत्व ही शेष रहते हैं।

त्मक होता है। यह आक्सीकरण दशा ज़ीनान की अपेक्षा इसकी संगत परमाणु संख्या से 4 अधिक है। प्रैसियोडीमियम, नियोडीमियम तथा टर्बियम के डाइ आक्साइड बनते हैं किन्तु संगत लवण नहीं बनते।

द्विधनात्मक यूरोपियम(II) आयन स्थायी होता है और यूरोपियम लवणों की दो श्रेणियाँ होती हैं—यूरोपियम(II) लवण तथा यूरोपियम (III) लवण। इटर्बियम तथा समैरियम में लवण निर्मित करने की कुछ कम प्रवृत्ति होती है, जिनमें आक्सीकरण की +2 दशा प्रदर्शित होती है।

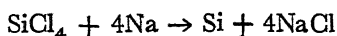
लैंथाननों में से अनेक के आयन विशिष्ट रंग के होते हैं। एक विशिष्ट प्रकार का कांच जिसमें लैंथानन आयन मिले रहते हैं काँच-धमाता के चश्मों के रूप में प्रयुक्त होता है।

लैंथानन यौगिकों में से अनेक समचुम्बकीय होते हैं। गैडोलीनियम के क्रिस्टलीय यौगिकों में से विशेष रूप से गैडोलीनियम सल्फेट आक्टाहाइड्रेट, $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, का प्रयोग अत्यन्त निम्न ताप प्राप्त करने की चुम्बकीय विधि में होता है।

सल्फाइडों में सीरियम एक-सल्फाइड, CeS, तथा थोरियम एक-सल्फाइड, ThS एवं संबद्ध सल्फाइड मूल्यवान ऊष्मासह पदार्थों के रूप में ज्ञात हैं। सीरियम एक-सल्फाइड का गलनांक 2,450° से० है।

26–7 सिलिकान तथा उसके सरलतर यौगिक

प्राथमिक सिलिकान एवं सिलिकान मिश्रधातुयें : सिलिकान एक इस्पात जैसा धूसर भंगुर उपधातु है। इसके कतिपय गुणधर्म सारणी 26.4 में दिये हुये हैं। इसे सोडियम द्वारा सिलिकान टेट्राक्लोराइड का अपचयन कराकर प्राप्त किया जा सकता है:

$$SiCl_4 + 4Na \rightarrow Si + 4NaCl$$

इस तत्व की क्रिस्टल संरचना हीरे की-सी होती है। प्रत्येक सिलिकान परमाणु चतुष्फलकीय रूप में घेरने वाले चार पार्श्ववर्ती सिलिकान परमाणुओं के साथ एकाकी सह संयोजक बन्ध निर्मित करता है।

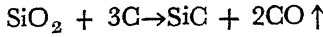
विद्युत् भट्टी में कार्बन द्वारा सिलिका, SiO_2, का अपचयन कराकर कार्बन से विदूषित सिलिकान प्राप्त की जा सकती है। लोह आक्साइड तथा सिलिका के मिश्रण को कार्बन के साथ अपचित करने पर लोह तथा सिलिकान की एक मिश्रधातु प्राप्त होती है, जिसे **फेरोसिलिकान** कहते हैं।

फेरोसिलिकान, जिसका संघटन FeSi के निकट होता है, **डुरिरान** जैसे अम्ल प्रतिरोधी मिश्रधातुओं के निर्माण में प्रयुक्त होता है जिनमें लगभग 15% सिलिकान रहता है। डुरिरान का उपयोग रासायनिक प्रयोगशालाओं एवं उत्पादक-संयंत्रों में होता है। कुछ प्रतिशत सिलिकान वाला एक ऐसा मृदु इस्पात तैयार किया जा सकता है जिसकी चुम्बकीय पारगम्यता उच्च हो और जो विद्युत् परिवर्तकों के क्रोडों में प्रयुक्त हो सके।

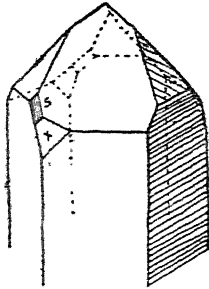
सिलिसाइड : अनेक धातुयें सिलिकान के साथ यौगिक बनाती हैं जिन्हें सिलिसाइड कहते हैं। इन यौगिकों में Mg_2Si, Fe_2Si, FeSi, CoSi, NiSi, $CaSi_2$, $Cu_{15}Si_4$ तथा $CoSi_2$ के नाम गिनाये जा सकते हैं। फेरोसिलिकान में अधिकांशत: FeSi यौगिक

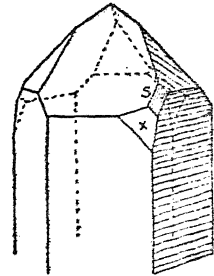
रहता है। कैल्सियम सिलिसाइड, $CaSi_2$, को चूने, सिलिका तथा कार्बन के मिश्रण को किसी विद्युत् भट्टी में गरम करके बनाया जाता है। यह एक शक्तिशाली अपचायक है और इस्पात उत्पादन विधि में पिघले इस्पात से आक्सिजन को दूर करने के काम आता है।

सिलिकान कार्बाइड : कार्बन तथा बालू के मिश्रण को एक विशेष विद्युत् भट्टी में गरम करके सिलिकान कार्बाइड तैयार किया जाता है:

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO\uparrow$$

इस पदार्थ की संरचना हीरे की सी होती है (चित्र 11.11) जिसमें कार्बन तथा सिलिकान परमाणु एक-एक के अन्तर पर रहते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु सिलिकान परमाणुओं के चतुष्फलक द्वारा घिरा होता है और प्रत्येक सिलिकान परमाणु कार्बन परमाणुओं के चतुष्फलक द्वारा। इस संरचना में समस्त परमाणुओं को जोड़ने वाले सहसंयोजक बन्धों के कारण सिलिकान कार्बाइड अत्यन्त कठोर होता है। यह एक अपघर्षक के रूप में प्रयुक्त होता है।

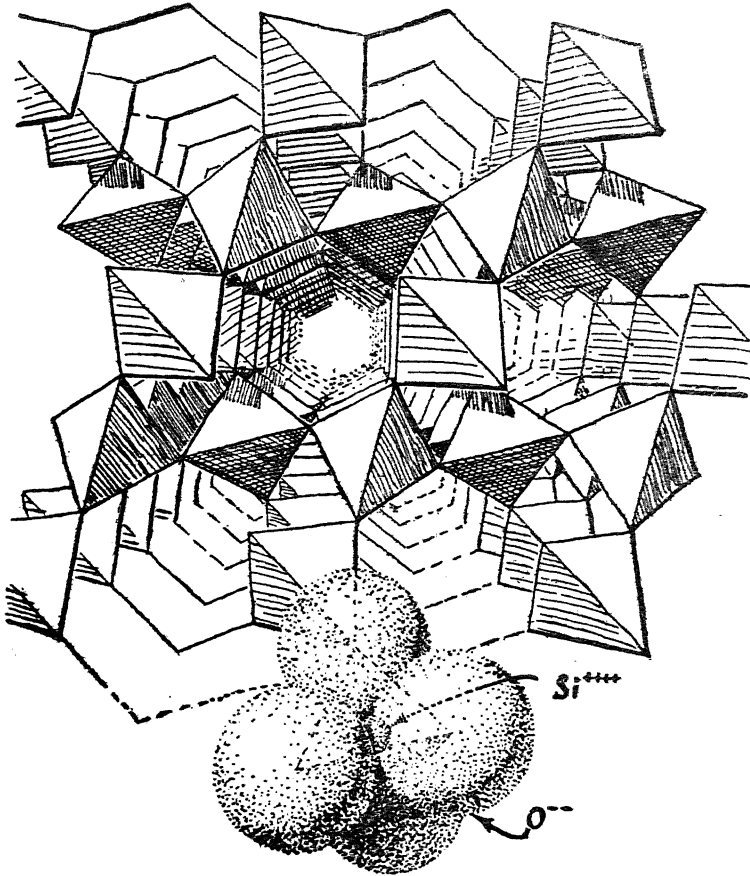
26–8 सिलिकान डाइ आक्साइड

प्रकृति में सिलिकान डाइ आक्साइड (सिलिका), SiO_2, तीन विभिन्न क्रिस्टल रूपों में क्वार्ट्ज (षट्भुजी). क्रिस्टोबैलाइट (घनीय) तथा ट्राइडाइमाइट (षट्भुजी) खनिजों की भाँति पाया जाता है। इन खनिजों में से क्वार्ट्ज सर्वाधिक विस्तीर्ण मिलता है। यह अनेक निक्षेपों में सुनिर्मित क्रिस्टलों के रूप में तथा अनेक शैलों में, यथा ग्रैनाइट में, भी क्रिस्टलीय रचक के रूप में पाया जाता है। यह एक कठोर, रंगविहीन पदार्थ है। फलक-विकास के अनुसार इसके क्रिस्टल दक्षिणावर्ती या वामावर्ती के रूप में (चित्र 26.2) और ध्रुवित प्रकाश के ध्रुवण तल को जिस दिशा में घूर्णित करते हैं उसके द्वारा भी पहचाने जा सकते हैं।

वामावर्ती क्वार्ट्ज

यदि फलक 'X' "अनुपस्थित हो तो फलक S की धारियाँ इसकी स्थिति को बतायेंगी"

दक्षिणावर्ती क्वार्ट्ज

चित्र 26-2 दो प्रकार के क्वार्ट्ज क्रिस्टल।

क्वार्ट्ज की संरचना का घनिष्ट सम्बन्ध सिलिसिक अम्ल, H_4SiO_4, से है। सिलिसिक अम्ल में सिलिकान की लिगैण्डता 4 है। सिलिकान परमाणु चार आक्सिजन परमाणुओं के एक चतुष्फलक द्वारा घिरा रहता है और प्रत्येक आक्सिजन परमाणु के साथ एक हाइड्रोजन परमाणु संलग्न रहता है। अत्यन्त तनु अम्ल होने के कारण सिलिसिक अम्ल में अत्यन्त सरलतापूर्वक जल का लोप करके संघनित हो जाने का गुणधर्म विद्यमान है (अनुभाग 20.9)। यदि सिलिसिक अम्ल अणु के चारों हाइड्रोक्सिल-समूहों में से प्रत्येक समूह पार्श्व-

चित्र 26-3 क्वार्ट्ज़ की क्रिस्टल संरचना। प्रत्येक सिलिकान परमाणु चार आक्सिजन परमाणुओं से बँधा होता है जो एक चतुष्फलक के कोनों पर इसके चारों ओर व्यवस्थित रहते हैं और प्रत्येक आक्सिजन परमाणु दो सिलिकान चतुष्फलकों के एक कोन का काम करते हैं। इस आरेख में अधिकांश SiO_4 समूह चतुष्फलकों द्वारा प्रदर्शित हैं केवल एक ही समूह गोलाकार परमाणुओं द्वारा दिखाया गया है।

वर्ती अणु के किसी समान हाइड्रोक्सिल समूह से जल निष्कासित करते हुए संघनित हो तो ऐसी संरचना प्राप्त होती है, जिसमें प्रत्येक सिलिकान परमाणु चार घेरने वाले सिलिकान परमाणुओं से सिलिकान आक्सिजन-सिलिकान बन्धों से बन्धित रहता है। इस प्रक्रम से ऐसा संघनन-पदार्थ उपलब्ध होता है जिसका सूत्र SiO_2 होता है, क्योंकि प्रत्येक सिलिकान परमाणु चार आक्सिजन परमाणुओं द्वारा घिरा होता है और प्रत्येक आक्सिजन परमाणु दो सिलिकान परमाणुओं के लिए पड़ोसी का काम करता है (चित्र 26.3)। क्वार्ट्ज़ तथा सिलिका के अन्य रूपों की संरचना को इस प्रकार वर्णित किया जा सकता है कि उसमें SiO_4 चतुष्फलक होते हैं जिनमें प्रत्येक आक्सिजन परमाणु इन चतुष्फलकों में से दो भुजा (कोण) के रूप में रहता है। क्वार्ट्ज़ क्रिस्टल के तोड़ने के हेतु कतिपय सिलिकान आक्सिजन बन्धों को तोड़ना आवश्यक होता है। इस प्रकार से क्वार्ट्ज़ की संरचना से इस खनिज की कठोरता का कारण ज्ञात हो जाता है।

क्रिस्टोबैलाइट तथा ट्राइडाइमाइट भी इसी प्रकार SiO_4 चतुष्फलकों के परस्पर संगलित होने से बने हैं जिनमें आक्सिजन परमाणु सहचरित होते हैं किन्तु चतुष्फलकों की त्रिविम-व्यवस्थायें क्वार्ट्ज की अपेक्षा भिन्न होती हैं।

सिलिका काँच : यदि सिलिका के किसी भी रूप को पिघलाया जाय (गलनांक लगभग 1600^0 से०) और फिर पिघले पदार्थ को ठंडा किया जाय तो यह प्रायः प्रारम्भिक गलनांक पर क्रिस्टलित नहीं होता, बल्कि जैसे-जैसे ताप घटाया जाता है द्रव अधिकाधिक श्यान होता रहता है और अन्त में 1500^0 से० के लगभग इतना कठोर बन जाता है कि फिर बह नहीं सकता। इस प्रकार से प्राप्त पदार्थ क्रिस्टलीय न होकर एक अति-शीतलित द्रव या काँच के रूप में होता हैं। यह सिलिका काँच (कभी-कभी क्वार्ट्ज काँच या संगलित क्वार्ट्ज) कहलाता है। सिलिका काँच में क्रिस्टल के गुणधर्म नहीं पाये जाते—न तो यह विदरित होता है, न क्रिस्टल फलक बनाता है और न विभिन्न दिशाओं में गुणधर्मों में कोई अन्तर ही प्रदर्शित करता है। इसका कारण यह है कि इसे निर्मित करने वाले परमाणु त्रिविम में पूर्णतः क्रमिक ढंग से व्यवस्थित नहीं होते बल्कि उनकी व्यवस्था द्रव की ही भाँति अव्यवस्थित होती है।

सिलिका काँच की संरचना सामान्य रूप में क्वार्ट्ज तथा सिलिका के अन्य क्रिस्टलीय रूपों से बहुत कुछ मिलती जुलती है। प्रायः प्रत्येक सिलिकान परमाणु चार आक्सिजन परमाणुओं के एक चतुष्फलक द्वारा घिरा होता है और प्रायः प्रत्येक आक्सिजन परमाणु ऐसे दो चतुष्फलकों के मध्य सह-तत्व का कार्य करता है। फिर भी, काँच में चतुष्फलकों के ढांचे की व्यवस्था सिलिका के क्रिस्टलीय रूपों की भाँति नियमित (सम) न होकर अनियमित होती है जिसके कारण अत्यन्त अल्प अंश ही क्वार्ट्ज के अनुरूप होता है और उसके पास ही का अंश क्रिस्टोबैलाइट अथवा ट्राइडाइमाइट के सदृश हो सकता है जिस प्रकार कि क्रिस्टलीय रूपों के गलनांकों के ऊपर द्रव-सिलिका क्रिस्टलों की संरचनाओं से कुछ सादृश्य प्रदर्शित करता है।

सिलिका काँच का उपयोग रासायनिक उपकरणों एवं वैज्ञानिक यन्त्रों के निर्माण में किया जाता है। सिलिका काँच का तापिक प्रसरण-गुणांक इतना कम है कि इस पदार्थ के बने पात्र सहसा गरम करने या ठंडा करने पर सरलता से टूटते नहीं। सिलिका पराबैंगनी प्रकाश के प्रति पारदर्शी है और इसी गुणधर्म के कारण यह पारद बाष्प पराबैंगनी दीपों एवं पराबैंगनी प्रकाश के साथ प्रयुक्त होने वाले प्रकाशिक उपकरणों के बनाने में प्रयुक्त होता है।

26–9 सोडियम सिलिकेट तथा अन्य सिलिकेट

सिलिसिक अम्ल (आर्थोसिलिसिक अम्ल), H_4SiO_4, को सिलिका के जलयोजन द्वारा नहीं तैयार किया जा सकता। फिर भी सिलिसिक अम्ल के सोडियम तथा पोटैसियम लवण जल में विलेय हैं और सिलिका को सोडियम हाइड्रोक्साइड या पोटैसियम हाइड्रोक्साइड के साथ उबाल करके इन्हें तैयार किया जा सकता है जिनमें यह मन्द गति से विलयित हो जाता है। सोडियम सिलिकेट का सान्द्र विलयन, जो **जल-काँच** कहलाता है, व्यापारिक रूप में उपलब्ध है और काष्ठ तथा वस्त्र को अग्निसह (अदाह्य) बनाने के लिए तथा अंडों को सुरक्षित रखने के काम आता है। यह सोडियम आर्थोसिलिकेट, Na_4SiO_4, का विलयन न होकर अनेक संघनित सिलिसिक अम्लों के सोडियम लवणों का मिश्रण होता है, यथा $H_6Si_2O_7$, $H_4Si_3O_8$, तथा $(H_2SiO_3)_\infty$।

जब सोडियम सिलिकेट विलयन में कोई सामान्य अम्ल जैसे कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाया जाता है तो संघनित सिलिसिक अम्लों ($SiO_2.xH_2O$) का एक जिलेटिनी

अवक्षेप प्राप्त होता है। जब इस अवक्षेप को आंशिक रूप में निर्जलीकृत किया जाता है तो एक सरंध्र अभिक्रियाफल प्राप्त होता है जिसे **सिलिका जेल** कहते हैं। इस पदार्थ में जल तथा अन्य अणुओं के अधिशोषण की अपार क्षमता होती है और यह शोषक एवं निरंजो-कारक के रूप में प्रयुक्त होता है।

क्षारीय सिलिकेटों को छोड़कर अधिकांश सिलिकेट जल में अविलेय होते हैं। इनमें से अनेक प्रकृति में अयस्कों एवं खनिजों के रूप में पाये जाते हैं।

26-10 सिलिकेट खनिज

जिन खनिजों से शैल एवं मिट्टी बने हैं उनमें से अधिकांश सिलिकेट ही हैं जिनमें सामान्यतया ऐल्यूमिनियम भी होता है। इनमें से अनेक खनिजों के सूत्र जटिल हैं जो संघनित सिलिसिक अम्लों के अनुरूप हैं जिससे ये व्युत्पन्न हैं। इन खनिजों को तीन प्रमुख वर्गों में विभाजित किया जा सकता है—ढाँचेदार खनिज (कठोर खनिज जो गुणधर्म में क्वार्ट्ज के तुल्य होते हैं); सस्तर खनिज (यथा अभ्रक) तथा रेशेदार खनिज (यथा ऐसबेस्टास)।

ढाँचेदार खनिज : अनेक सिलिकेट खनिजों में चतुष्फलकीय ढाँचेदार संरचनायें होती हैं जिनमें से कुछ चतुष्फलक SiO_4 चतुष्फलक न होकर AlO_4 के चतुष्फलक होते हैं। इन खनिजों की संरचनायें क्वार्ट्ज से बहुत कुछ मिलती जुलती हैं। प्रायः क्षारीय या क्षारीय-मृदा के अतिरिक्त-आयन ही ढाँचेदार संरचना की वृहत्तर संधियों में प्रविष्ट हो जाते हैं। चतुष्फलकीय ऐल्यूमिनो–सिलिकेट खनिज का एक उदाहरण सामान्य फेल्सपार (आर्थोक्लेज) $KAlSi_3O_8$, है। पूरे क्रिस्टल में यह ऐल्यूमिनो-सिलिकेट चतुष्फलकीय ढाँचा, $(AlSi_3O_8)_\infty$ विस्तीर्ण रहता है जिससे इसमें क्वार्ट्ज की सी कठोरता आ जाती है। चतुष्फलकीय ढाँचेदार संरचना वाले कुछ अन्य ऐल्यूमिनोसिलिकेट खनिज निम्न प्रकार हैं :—

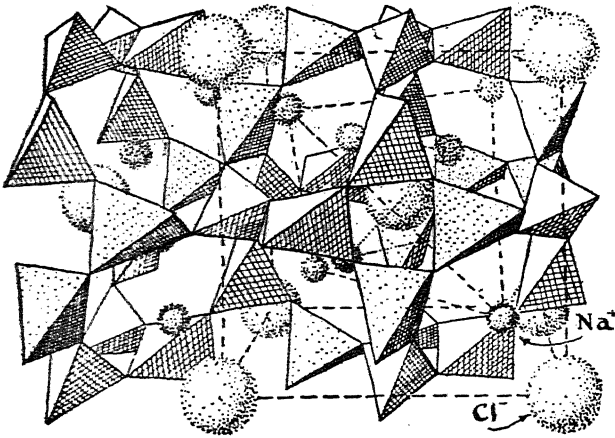
कैल्सिओफीलाइट	$KAlSiO_4$	ऐनैल्साइट	$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$
ल्यूसाइट	$KAlSi_2O_6$	नैट्रोलाइट	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$
ऐल्बाइट	$NaAlSi_3O_8$	चैबैजाइट	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$
ऐनार्थाइट	$CaAl_2Si_2O_8$	सोडालाइट	$Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$

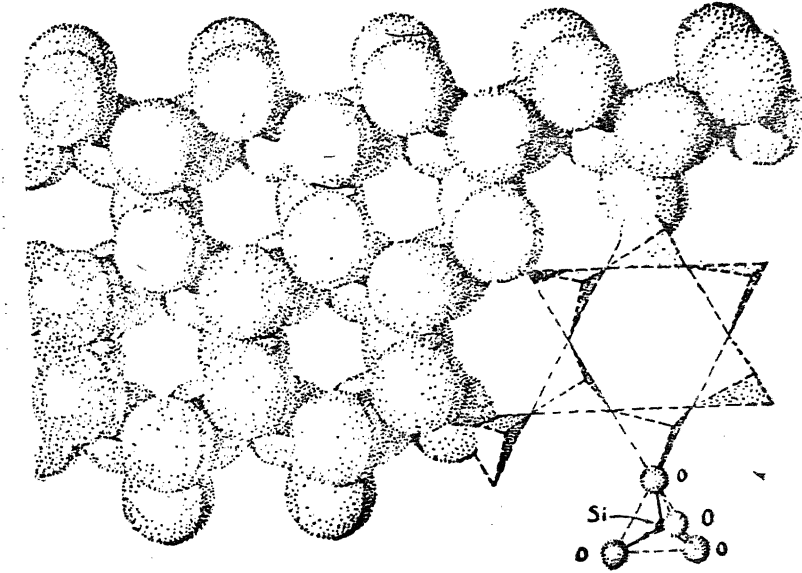
इन चतुष्फलकीय ढाँचेदार खनिजों की एक विशिष्ट बात यह है कि आक्सिजन परमाणुओं की संख्या ऐल्यूमिनियम तथा सिलिकान परमाणुओं की संख्या के योग की पूरी दूनी होती है। इनमें से कुछ खनिजों में ढाँचा खुला हुआ होता है जिसमें से होकर दीर्घायें कटी होती हैं जो इतनी बड़ी होती हैं कि उनमें से होकर आयन भीतर-बाहर गति कर सकते हैं। जल के मृदुकरण में प्रयुक्त होने वाले **जेयोलाइट खनिज** इसी प्रकार के होते हैं। ज्योंही Ca^{++} तथा Fe^{+++} आयनों से युक्त कठोर जल खनिज के कणों के चारों ओर प्रवाहित होता है ये धनायन खनिज के भीतर प्रवेश करते हैं और समतुल्य संख्या में सोडियम आयनों को प्रतिस्थापित करते हैं (अनुभाग 17.1)।

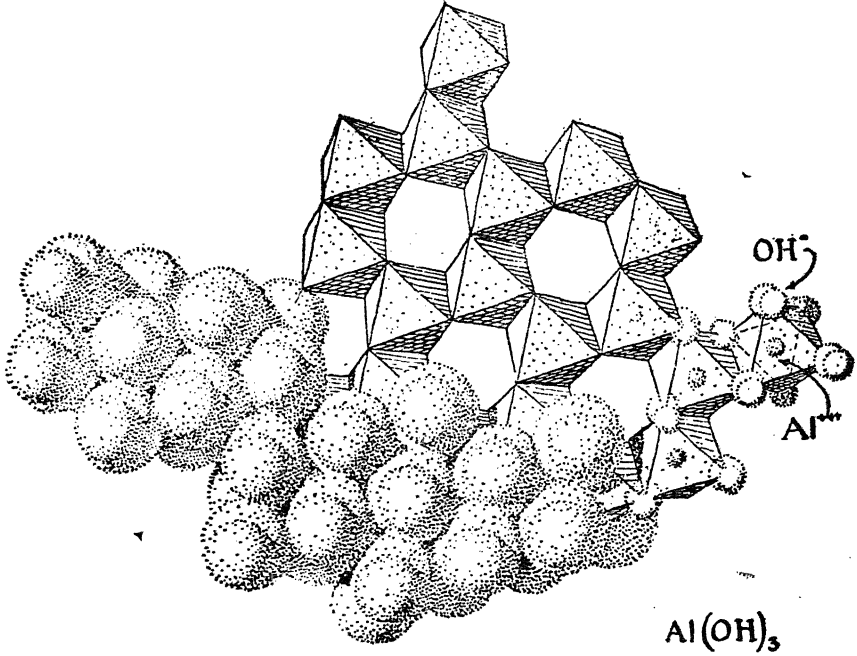
कुछ जेयोलाइट खनिजों में ऐल्यूमिनो-सिलिकेट ढाँचे के भीतर की दीर्घाओं तथा प्रकोष्ठों में जल के अणु तथा क्षारीय एवं क्षारीय मृदा आयन भी रहते हैं। यदि इन खनिजों के क्रिस्टल को, यथा चैबैजाइट, $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$, को गरम किया जाय तो इस संरचना में से जल अणु निष्कासित हो जाते हैं। फिर भी क्रिस्टल ध्वस्त नहीं होता बल्कि अनिवार्यतः अपने पूर्व आकार एवं रूप में स्थिर रहता है। ढाँचे के भीतर के जो स्थान पहले जल

अणुओं से भरे थे, वे अब रिक्त ही रहते हैं। इस निर्जलीकृत चैबैज़ाइट में जल अणुओं तथा अन्य बाष्पों के अणुओं के लिये प्रबल आकर्षण होता है, और इसे उनके शोषक अथवा अव-शोषक के रूप में प्रयुक्त किया जा सकता है। शोषक के रूप में उपर्युक्त सिलिका-जेली की संरचना भी इसी प्रकार की होती है।

मृत्तिका के कतिपय महत्वपूर्ण खनिज ऐल्यूमिनो-सिलिकेट खनिज होते हैं जिनमें धनायन विनिमय का गुणधर्म होता है और जिनका इस गुणधर्म के कारण पौधों के आहार में महत्वपूर्ण हाथ रहता है।

एक रोचक ढाँचेदार खनिज **लाजुलाइट** या **लैपिस लज़ूली** है जो सुन्दर नीले रंग का होता है। जब इसको चूर्ण कर लिया जाता है तो यह खनिज एक रंजक (रंग द्रव्य) बनाता है जिसे **अल्टामैरीन** (कृत्रिम लाजवर्द) कहते हैं। **लाजुलाइट** का सूत्र $Na_8Al_8Si_6O_{24}(Sx)$ है। इसमें ऐल्यूमिनो-सिलिकेट का एक ढाँचा होता है जिसमें सोडियम आयन (जिनमें से कुछ ढांचे के आवेश को उदासीन कर देते हैं) तथा ऋणआयन, Sx^{--} होते हैं यथा S_2^{--} तथा S_3^{--} (चित्र 26.4)। ये बहु-सल्फाइड आयन ही इस रंजक के रंग के उत्तरदायी हैं। अठारहवीं शताब्दी के प्रारम्भ में ही ज्ञात किया गया कि किसी उपयुक्त सोडियम सिलिकेट एवं गंधक के मिश्रण को साथ साथ पिघलाने से कृत्रिम लाजवर्द (अल्टामैरीन) निर्मित किया जा सकता है। इसी प्रकार के विभिन्न रंगों वाले स्थायी रंजकों को सिलीनियम से गंधक को प्रतिस्थापित करके और अन्य धनायनों के द्वारा सोडियम आयन को प्रतिस्थापित करके भी तैयार किया जा सकता है।

चित्र 26-4 सोडालाइट खनिज $Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$, की संरचना। इसके ढाँचे में AlO_4 चतुष्फलक तथा SiO_4 चतुष्फलक रहते हैं जो एक दूसरे के साथ कोनों में साझी बनते हैं। इस ढाँचे से निर्मित अवकाश स्थान में बृहत् क्लोराइड आयन तथा लघुतर सोडियम आयन रहते हैं जिन्हें गोलों द्वारा इस आरेख में अंकित किया गया है। लाजुलाइट खनिज की भी संरचना ऐसी ही होती है। अन्तर इतना ही है उसमें क्लोराइड आयन बहुसल्फाइड समूहों द्वारा प्रतिस्थापित रहते हैं।

संस्तर संरचना वाले खनिज : प्रत्येक सिलिसिक अम्ल के चार हाइड्रोक्सिल समूहों में से तीन की संघनन अभिक्रिया से एक ऐसा संघनित सिलिसिक अम्ल तैयार किया जा सकता है जिसका संघटन तो $(H_2Si_2O_5)\infty$ हो और जिसका रूप अनन्त संस्तरमय हो, जैसा कि चित्र 26.5 में दिखाया गया है। हाइड्रार्जिलाइट खनिज, $Al(OH)_3$, में भी इसी प्रकार की संस्तर संरचना होती है जिसमें AlO_6 अष्टफलक भाग लेते हैं (चित्र 26.6)। इससे जटिल संस्तर, जिनमें चतुष्फलक एवं अष्टफलक दोनों ही रहते हैं, अन्य संस्तर खनिजों में वर्तमान रहते हैं यथा **टैल्क, केओलिनाइट** (मृदा) तथा **अभ्रक** में।

चित्र 26-5 संस्तर संरचनाओं वाले खनिजों यथा, टैल्क या अन्य खनिजों में उपस्थित सिलिकेट चतुष्फलक के एक अनन्त संस्तर अंश।

टैल्क तथा केओलिनाइट में, जिनके सूत्र क्रमशः $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ तथा $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ हैं, संस्तर वैद्युततः उदासीन होते हैं और वे एक दूसरे पर शिथिलतापूर्वक अध्यारोपित होने के कारण क्रिस्टलीय पदार्थ बनाते हैं। ये संस्तर एक दूसरे के ऊपर सरलतापूर्वक फिसल (सरक) सकते हैं जिसके कारण इन खनिजों में विशिष्ट गुणधर्म आ जाते हैं (जैसे नम्रता, सरल विदर, साबुन जैसा स्पर्श)। अभ्रक, $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$, मे ऐल्यूमिनोसिलिकेट संस्तर ऋणात्मक रूप से आवेशित होते हैं और खनिज को विद्युत उदासीनता प्रदान करने के लिये संस्तरों के बीच में धनात्मक आयनों, विशेषतः पोटैसियम आयनों, का वर्तमान रहना आवश्यक होता है। इन धनात्मक आयनों तथा ऋणआवेशित संस्तरों के मध्य स्थिरवैद्युत बल अभ्रक को केओलिनाइट तथा टैल्क की अपेक्षा अत्यधिक कठोर बना देते हैं किन्तु सम्यक मूलभूत विदर के समय उसकी संस्तर संरचना अब भी सुस्पष्ट रहती है जिसके कारण यह खनिज अत्यन्त पतली परतों में विदीर्ण हो जाता है। अभ्रक की ये परतें स्टोव तथा भट्टियों में गवाक्षों के रूप में तथा मशीनों और उपकरणों में विद्युत् रोधन के लिये प्रयुक्त होती हैं।

चित्र 26-6 ऐल्यूमिनियम हाइड्रॉक्साइड, $Al(OH)_3$, क्रिस्टल की संरचना यह पदार्थ स्तरों के रूप में क्रिस्टलित होता है जिसमें ऐल्यूमिनियम परमाणु के चारों ओर आक्सिजन परमाणुओं (हाइड्रोक्साइड आयन) का चतुष्फलक होता है। प्रत्येक आक्सिजन परमाणु दो ऐल्यूमिनियम चतुष्फलक के लिये एक कोने का कार्य करता है।

अन्य संस्तर खनिज, यथा **मांटमोरिलोनाइट**, जिसका सूत्र $AlSi_2O_5(OH)\cdot xH_2O$ है, मृत्तिका के महत्वपूर्ण अवयव हैं और इनका औद्योगिक उपयोग दीर्घश्रृंखला वाले हाइड्रोकार्बनों को प्रशाखी श्रृंखलायुत हाइड्रोकार्बनों में परिणत करने में उत्प्रेरक की भाँति (उच्च आक्टेन गैसोलीन बनाने में) तथा अन्य विशिष्ट कार्यों में होता है।

रेशेदार खनिज : रेशेदार खनिजों में अत्यन्त दीर्घ सिलिकेट आयन होते हैं जो चतुष्फलकों के रूप में एक श्रृंखला में संघनित होते हैं। ये क्रिस्टल सिलिकेट श्रृंखला की समान्तर दिशाओं में सुगमता से विदरित किये जा सकते हैं किन्तु ऐसी दिशाओं में नहीं जो श्रृंखला को काट दें। फलतः इन खनिजों के क्रिस्टलों में सरलता से रेशों में सुलझाये जा सकने का असामान्य गुणधर्म पाया जाता है। इस प्रकार के प्रमुख खनिज, जिनमें ट्रेमोलाइट, $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ तथा क्राइसोलाइट, $Mg_6Si_4O_{11}(OH)_6\cdot H_2O$ है, **ऐसबेस्टास** कहलाते हैं। इन खनिजों के निक्षेप कई इंच मोटी परतों में, **विशेष** रूप से दक्षिणी अफ्रीका में, पाये जाते हैं। ये खनिज पहले रेशों में खण्ड खण्ड कर लिये जाते हैं; जिन्हें फिर ऐसबेस्टास सूत, तान्तवक (फ़ैब्रिक) तथा दफ्ती के रूप में काता या नमदियाया जाता है और ऊष्मीय रोधन के लिये तथा ऊष्मासह निर्माण सामग्री के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

26–11 काँच

जिन सिलिकेट पदार्थों के महत्वपूर्ण उपयोग होते हैं उनमें काँच, चीनी मिट्टी, काँचिका तथा तामचीनी (इनैमल) एवं सीमेण्ट सम्मिलित हैं। साधारण **काँच** सिलिकेटों का मिश्रण होता है जो अतिशीतलित द्रव के रूप में होता है। इसे सोडियम कार्बोनेट (या सोडियम सलफेट), खड़िया तथा बालू के मिश्रण को सामान्यतः अभिवाह के रूप में उसी कोटि के रद्दी काँच के साथ पिघला कर बनाया जाता है। गैस के बुलबुले निकल जाने के बाद, स्वच्छ द्रव को साँचों में डाल दिया जाता है अथवा उन पर ठप्पे लगा दिये जाते हैं जिससे संपीडित काँच का समान तैयार हो जाता है अथवा अर्द्ध तरल पदार्थ को किसी खोखली नली के सिरे से कभी-कभी साँचे के भीतर फूँका जाता है जिससे खोखला सामान, जैसे कि बोतलें, तथा पलिब बन जाते हैं। **पट्टिका काँच** (प्लेट काँच) किसी समतल मेज पर द्रव काँच को डालकर फिर इसे चादर के रूप में बेल करके बनाया जाता है। **सुरक्षा-काँच** में काँच की दो चादरों के मध्य प्लास्टिक की एक चर्मल चादर भरी होती है।

साधारण काँच (सोडा लाइम काँच, नम्र काँच) में लगभग 10% सोडियम, 5% कैल्सियम तथा 1% ऐल्यूमिनियम और शेष सिलिकान तथा आक्सिजन रहता है। इसमें ऐल्यूमिनो-सिलिकेट का एक चतुष्फलकीय ढाँचा रहता है जिसके अन्तर्गत सोडियम आयन, कैल्सियम आयन तथा कुछ सूक्ष्मतर संकर ऋणआयन अन्तर्विष्ट होते हैं। सोडालाइम काँच का मृदुकरण धूमिल रक्त-ऊष्मा से प्रारम्भ होकर एक ताप-परास तक होता रहता है और इसे इस ताप परास के अन्तर्गत सुविधानुसार कोई भी रूप दिया जा सकता है।

बोरिक अम्ल सरलतापूर्वक सिलिसिक अम्ल के से अति संघनित अम्ल निर्मित करता है और बोरेट काँचों के गुणधर्म सिलिकेट काँचों के ही समान होते हैं। रासायनिक काँच के सामानों तथा खाना पकाने वाली तश्तरियों में प्रयुक्त **पायरेक्स काँच** बोरो ऐल्यूमिनो-सिलिकेट काँच होता है जिसमें केवल 4% क्षारीय तथा क्षारीय मृदा धातु आयन रहते हैं। यह काँच जल में उतना विलेय नहीं होता जितना कि नम्र काँच और इसका तापिक प्रसरण गुणांक भी नम्र काँच की अपेक्षा न्यून होता है जिससे एकाएक गरम करने अथवा ठंडा करने पर यह आसानी से टूटता नहीं। चीनी मिट्टी के बर्तनों की लुक (चमक) तथा रसोई घर के लोहे के वर्तनों एवं स्नान पात्रों पर की तामचीनी (एनैमल) में सरलता से संगलनीय काँच रहता है जिसमें रंजक अथवा श्वेतपूरक, यथा टाइटैनियम आक्साइड तथा वंग डाइ आक्साइड मिले रहते हैं।

26-12 सीमेंट

पोर्टलैंड सीमेंट एक ऐल्यूमिनो-सिलिकेट चूर्ण है जो पानी डालने पर ठोस पिंड के रूप में स्थिर हो जाता है। सामान्यतः खड़िया मिट्टी तथा मृदा को सूक्ष्म चूर्ण के रूप में पीस कर उसमें जल मिलाकर **गारा** बनाया जाता है और फिर इस मिश्रण को गैस या तैल की ज्वाला अथवा कोयले की धूल द्वारा एक घूर्णक भट्टी में प्रज्ज्वलित किया जाता है। भट्टी के गरम सिरे पर, जहाँ का ताप लगभग 1500° से० होता है, ऐल्यूमिनो-सिलिकेट मिश्रण को छोटे-छोटे चिकने संगमरमर के टुकड़ो में जिन्हें खंगर (क्लिंकर) कहते हैं, संपुंजित किया जाता है। खंगर को अब गोला चक्की में (एक घूर्णित बेलनाकार चक्की जिसमें इस्पात के गोले भरे रहते हैं) पीस करके सूक्ष्म चूर्ण प्राप्त किया जाता है जो अन्तिम पदार्थ होता है।

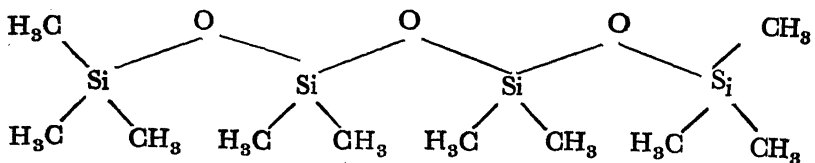
जल से उपचारित करने के पूर्व पोर्टलैंड सीमेंट में कैल्सियम सिलिकेटों, प्रमुखतया Ca_2SiO_4 तथा Ca_3SiO_5 एवं कैल्सियम ऐल्यूमिनेट, $Ca_3Al_2O_6$, का मिश्रण रहता है।

जब इसे जल से उपचारित किया जाता है तो कैल्सियम ऐल्यूमिनेट जलअपघटित होकर कैल्सियम हाइड्रोक्साइड और ऐल्यूमिनियम हाइड्रोक्साइड बनाता है । ये पदार्थ कैल्सियम सिलिकेट के साथ पुनः अभिक्रिया करके अन्तर्ग्रंथित क्रिस्टलों के रूप में कैल्सियम ऐल्यूमिनो-सिलिकेट बनाते हैं ।

ईंटों के पारने का साधारण **गारा** (मसाला) बुझे चूने के साथ बालू मिलाकर बनाया जाता है । यह गारा वायु की कार्बन डाइ आक्साइड के साथ अभिक्रिया करके कैल्सियम कार्बोनेट बनाता है और धीरे-धीरे कठोर होता रहता है । इससे अधिक बलशाली गारा पोर्टलैंड सीमेंट के साथ बालू मिलाकर तैयार किया जाता है । सीमेंट के साथ बालू तथा पीसे हुए पत्थर अथवा कंकड़ मिलाने से जो पदार्थ प्राप्त होता है उसे **कंक्रीट** कहते हैं जो निर्माण कार्य में आवश्यक सीमेंट की मात्रा में काफी कमी कर देता है । कंक्रीट एक अत्यन्त उपयोगी भवन-निर्माण सामग्री है । इसे कठोर पड़ने के लिए वायु की कार्बन डाइ आक्साइड की आवश्यकता नहीं पड़ती और यह पानी के भीतर अथवा अत्यन्त वृहत् पिंडों के रूप में भी जम सकता है ।

26-13 सिलीकोन

जब हम सिलिकेट खनिजों की विविध संरचनाओं एवं तज्जन्य विशिष्टताओं एवं उपयोगी गुणधर्मों पर विचार करते हैं तो हम रसायनज्ञों से यह आशा करते हैं कि वे अनेक नवीन तथा बहुमूल्य सिलिकान यौगिक भी संश्लेषित कर सकते हैं । अर्वाचीन वर्षों में सिलिकोन कहे जाने वाले वर्ग के अनेक सिलिकान यौगिकों में अनेक उपयोगी गुणधर्म प्राप्त हुए हैं ।

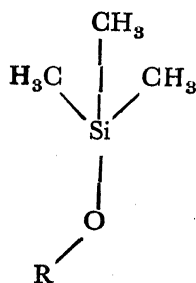
सिलिकोनों में सरलतम सिलिकोन मेथिल सिलिकोन हैं । ये वस्तुयें तैल, रेजिन (राल) तथा एलैस्टोमर (रबर की तरह की वस्तुओं) के रूप में पाई जाती हैं । मेथिल सिलिकोन-तैल में दीर्घ अणु होते हैं जिनमें से प्रत्येक सिलिकान आक्सिजन की शृंखला के रूप में होता है जिसमें मेथिल समूह सिलिकान परमाणुओं के साथ जुड़े होते हैं । एक लघु सिलिकोन अणु की संरचना निम्न प्रकार होगी :

स्नेहक तैल के रूप में अथवा जलदाबित प्रणालियों में प्रयुक्त किसी सिलिकोन के अणुओं में प्रति अणु पीछे औसतन लगभग 10 सिलिकान परमाणु होते हैं ।

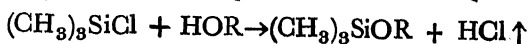
सिलिकोन तैलों के उपयोगी गुणधर्म हैं ताप के साथ उनका अत्यन्त निम्न श्यानता गुणांक, बिना अपघटन के उच्च ताप सहने की क्षमता तथा धातुओं एवं अधिकांश अभिकर्मकों के प्रति रासायनिक अक्रियाशीलता । एक सार्वरूपी (सामान्य) सिलिकोन तैल की श्यानता 100° फा० से–35° फा० तक ठंडा करने पर लगभग 7 गुनी बढ़ती है जब कि 100° फा० पर समान श्यानता वाले हाइड्रोकार्बन तैल की श्यानता में–35° फा० पर लगभग 1800 गुनी वृद्धि होती है ।

सिलिकोनों को अणुसंकर संधि में बहुलकीकृत करके **रेजीनमय (रालदार) सिलिकोन** तैयार किये जा सकते हैं। ये रालमय पदार्थ विद्युत् रोधन में प्रयुक्त होते हैं। इनमें उत्कृष्ट परावैद्युत गुणधर्म पाये जाते हैं और उन व्यावहारिक तापों पर जिन पर सामान्य कार्बनिक विद्युत् रोधक तीव्रता से अपघटित होने लगते हैं ये स्थिर रहते हैं। इन पदार्थों के प्रयुक्त होने से विद्युत् मशीनों को वर्द्धित बोझ पर भी कार्यान्वित किया जा सकता है।

सिलिकोनों को ऐसे अणुओं में बहुलकीकृत किया जा सकता है जिनमें 2000 या अधिक $(CH_3)_2SiO$ इकाइयाँ हों और फिर अकार्बनिक पूरकों (यथा जिंक आक्साइड या जो सामान्य रबर में भी प्रयुक्त होते हैं) के साथ चक्की में पीस करके वल्कनाइज़ किया जाता है। इस क्रिया में गरम करके अणुओं के मध्यसंकर संधियाँ बनाई जाती हैं और फिर उन्हें एक अविलेय, असंगलनीय त्रिविमितीय ढाँचे के रूप में बंधित कर दिया जाता है।

इसी प्रकार के अन्य सिलिकोन, जिनमें मेथिल समूह के स्थान पर एथिल समूह अथवा अन्य कार्बनिक समूह लगे होते हैं, काम में लाये जाते हैं।

मेथिलक्लोरोसिलेन के व्यवहार द्वारा ऐसे पदार्थों पर लेपन करने में सरलता मिली है जिनमें जल-प्रतिकर्षी पटल होता है। सूती कपड़े के एक टुकड़े को एक या दो सेकंड तक त्रि-मेथिल क्लोरोसिलेन, $(CH_3)_3SiCl$, बाष्प में अनुप्रभावित करने से उस पर

समूह का एक पटल सेल्यूलोस के हाइड्रोक्सिल समूहों से अभिक्रिया के फलस्वरूप चढ़ जाता है :

$$(CH_3)_3SiCl + HOR \rightarrow (CH_3)_3SiOR + HCl\uparrow$$

इस प्रकार से बाहर स्थित मथिल वर्ग जल को उसी प्रकार प्रतिकर्षित करते हैं जिस प्रकार कि कोई हाइड्रोकार्बन। उदाहरणार्थ कोई स्नेहक तैल पटल। कागज, ऊन, रेशम, काँच, चीनी-मिट्टी तथा अन्य सामग्रियों को इसी प्रकार से उपचारित किया जा सकता है। इस प्रकार का उपचार सेरेमिक-विद्युत्रोधकों में विशेष रूप से लाभकर सिद्ध हुआ है।

26-14 जर्मेनियम

अपेक्षतया दुर्लभ एवं अनुपयोगी तत्व, जर्मेनियम का रसायन सिलिकान की ही भाँति है। जर्मेनियम के अधिकांश यौगिकों की आक्सीकरण संख्या +4 होती है। इसके उदाहरण हैं जर्मेनियम टेट्राक्लोराइड, $GeCl_4$, जो एक रंगविहीन द्रव है जिसका क्वथनांक 83° से० हैं तथा जर्मेनियम डाइ आक्साइड, GeO_2, जो 1086° से० पर गलने वाला रंगविहीन क्रिस्ट-लीय पदार्थ है।

जर्मेनियम के यौगिकों का बहुत कम उपयोग होता है। भूरे रंग की उपधातु के रूप में यह तत्व स्वयं विद्युत् का अल्प (क्षीण) चालक है। जब इसे अन्य तत्वों की अत्यन्त सूक्ष्म

मात्राओं के साथ मिश्रधातुकरण किया जाता है तो इसके सम्पर्क में एक छोटी धातु तार रखने से विद्युत् धारा को पृष्ठ पर केवल एक ही दिशा में प्रवाहित होने देने का विशिष्ट गुण आ जाता है। इस एकदिशकारी क्षमता के कारण जो अन्य क्रिस्टलों की अपेक्षा इसमें श्रेष्ठ- है आजकल इस पदार्थ का अत्यधिक प्रयोग कतिपय विशिष्ट यन्त्रों में यथा रैडार में, होने लगा है। यह ट्रांजिस्टरों के लिये भी आधारस्वरूप है, जो कि विद्युत् की सूक्ष्म धाराओं को प्रवर्धित करने का सरल उपकरण है।

26-15 वंग (टिन)

वंग एक रजत-श्वेत धातु है जिसमें अत्यधिक घातवर्ध्यता होती है जिसके कारण इसे घन द्वारा पतली चादरों में, जिन्हें **वंगपर्णी** कहते हैं, पीटा जा सकता है। साधारण **श्वेत वंग** जिसमें धात्विक गुणधर्म पाये जाते हैं, 18° से० से नीचे मन्द गति से एक अधात्विक अपर रूप, **धूसर वंग**, में परिणत हो जाता है जिसकी संरचना हीरे जैसी होती है (सारणी 26.2 में दिये हुये भौतिक गुणधर्म श्वेत वंग से सम्बन्धित हैं)। काफी निम्न तापों पर,–50° से० के निकट, इस रूपान्तरण का वेग इतना अधिक होता है कि कभी कभी धात्विक वंग की वस्तुयें खण्ड-खण्ड होकर धूसर वंग के चूर्ण में बदल जाती हैं। यह घटना "वंग बाधा" के नाम से पुकारी जाती है।

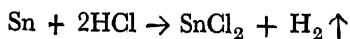
वंग का अत्यधिक प्रयोग मृदु इस्पात के ऊपर संरक्षक-स्तर चढ़ाने में होता है। वंग लेपन करने के लिये मृदु इस्पात की स्वच्छ चादरों को पिघले वंग में डुबोया जाता है अथवा उन पर विद्युतअपघटनी निक्षेप किया जाता है। कभी-कभी ताम्र तथा अन्य धातुओं को भी वंग से लेपित किया जाता है। वंग की प्रमुख मिश्र धातुयें कांसा (वंग तथा ताम्र), मृदु टाँका (50% वंग तथा 50% सीस), प्यूटर (75% वंग तथा 25% सीस) तथा ब्रिटैनिया धातु (ऐंटीमनी तथा ताम्र की अल्प मात्राओं के साथ वंग) हैं।

सरकन-सम्पर्क बेयरिंग के बेयरिंग पृष्ठों पर प्रयुक्त होने वाली **बेयरिंग धातुयें** प्रायः वंग, सीस, ऐंटीमनी तथा ताम्र की मिश्रधातुयें होती हैं। इनमें SnSb जैसे यौगिक के छोटे तथा कठोर क्रिस्टल वंग अथवा सीस के नम्र आधार-द्रव्य में अन्तर्विष्ट होते हैं। बेयरिंग के सद्गुण बेयरिंग पृष्ठ पर इन कठोर क्रिस्टलों के विन्यास से उत्पन्न सपाट फलकों (पार्श्वों) के कारण ही है।

वंग इतना सक्रिय होता है कि तनु अम्लों में से हाइड्रोजन विस्थापित कर देता है किन्तु आर्द्र वायु में यह मलिन नहीं होता। उष्ण हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से अभिक्रिया करके यह स्टैनस क्लोराइड, $SnCl_2$, तथा हाइड्रोजन बनाता है और तप्त सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ स्टैनस सल्फेट, $SnSO_4$, तथा सलफर डाइ आक्साइड बनाता है जैसा कि निम्न समीकरणों से प्रत्यक्ष है :

$$Sn + 2HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2\uparrow$$

तथा

$$Sn + 2H_2SO_4 \rightarrow SnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

ठंडे तनु नाइट्रिक अम्ल के साथ यह स्टैनस नाइट्रेट बनाता है और सान्द्र नाइट्रिक अम्ल के साथ यह जलीय स्टैनिक अम्ल, H_2SnO_3, में आक्सीकृत हो जाता है।

वंग के यौगिक : वंग पर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा निर्मित स्टैनस क्लो-राइड विलयन के बाष्पन से $SnCl_2 \cdot H_2O$ के रंगविहीन क्रिस्टल बनते हैं। उदासीन विलयन

में यह जलअपघटित होकर स्टनस हाइड्रोक्सि क्लोराइड, Sn(OH)Cl, का अवक्षेप बनाता है। विलयन में होने वाले इस जलअपघटन को अधिक अम्ल की उपस्थिति द्वारा रोका जा सकता है। स्टैनस क्लोराइड वस्त्रों को रंगते समय रंग-बन्धक के रूप में प्रयुक्त होता है।

स्टैनस आयन एक सक्रिय अपचायक है जो सरलतापूर्वक स्टैनिक क्लोराइड, $SnCl_4$, में अथवा अधिक क्लोराइड आयनों की उपस्थिति में संकर क्लोरोस्टैनेट आयन, $SnCl_6^{--}$, में आक्सीकृत हो जाता है।

स्टैनिक क्लोराइड, $SnCl_4$, एक रंगविहीन द्रव (क्वथनांक 114° से०) है जो आर्द्र वायु में अत्यधिक धूमद है और इससे हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा स्टैनिक अम्ल, $H_2Sn(OH)_6$, में अष्टफलकीय हेक्साहाइड्रोक्सिस्टैनेट आयन (स्टैनेट आयन) होते हैं। इस संकर आयन की संरचना क्लोरोस्टैनेट आयन की ही भाँति होती है। सोडियम स्टैनेट रंग बन्धक के रूप में तथा अग्निसह वस्त्रों के तैयार करने एवं रेशम के भारण में प्रयुक्त होता है। वस्त्र को सोडियम स्टैनेट विलयन में सिक्त करके सुखा लिया जाता है और फिर ऐमोनियम सल्फेट विलयन से उपचारित किया जाता है। इस उपचार से जलयोजित स्टैनिक आक्साइड रेशों के ऊपर निक्षेपित हो जाता है।

स्टैनस क्लोराइड में तनु सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन मिलाने से स्टैनस हाइड्रोक्साइड, $Sn(OH)_2$, बनता है। यह अधिक सोडियम हाइड्रोक्साइड में विलेय है और स्टैनाइट आयन, $Sn(OH)_3^-$, बनाता है।

स्टैनस लवण के विलयन में हाइड्रोजन सल्फाइड अथवा सल्फाइड आयन मिलाने से स्टैनस सल्फाइड, SnS, का गहरा भूरा अवक्षेप प्राप्त होता है। इसी प्रकार से स्टनिक विलयन से स्टैनिक सल्फाइड, SnS_2 बनता है जो पीले रंग का होता है। स्टैनिक सल्फाइड ऐमोनियम सल्फाइड अथवा सोडियम सल्फाइड विलयनों में विलेय होने के कारण सल्फोस्टैनेट आयन, SnS_4^{---}, बनाता है। स्टैनस सल्फाइड सल्फाइड विलयन में विलेय नहीं किन्तु बहुसल्फाइड विलयनों की उपस्थिति में यह सरलतापूर्वक सल्फोस्टैनेट आयन में आक्सीकृत हो जाता है। इन गुणधर्मों का उपयोग गुणात्मक विश्लेषण की कतिपय योजनाओं में किया जाता है।

26–16 सीस (लेड)

सीस एक नम्र, भारी, धूमिल धूसर धातु है जिसकी तनाव-क्षमता निम्न होती है। इसका प्रयोग टाइप बनाने, विद्युत् केबिलों को आच्छादित करने तथा अनेक मिश्रधातुओं में होता है। सीस का कार्बनिक यौगिक, लेड टेट्राएथिल, $Pb(C_2H_5)_4$, आटोमोबाइल इंजनों में गैसोलीन में धात प्रतिरोध करने के लिये मिलाया जाता है।

वायु में सीस के ऊपर आक्साइड का एक पतला पृष्ठ-स्तर बन जाता है। यह आक्साइड धीरे-धीरे समाधारीय कार्बोनेट में परिवर्तित हो जाता है। भारी जल भी सीस के ऊपर इसी प्रकार का स्तर ला देता है जो विलेय सीस-यौगिकों से दूषित होने से जल की रक्षा करता है। मृदु जल सीस की पर्याप्त मात्रा विलयित कर लेता है जो विषाक्त होती है। इसलिये पेय जल को ले जाने वाली पाइप सीस की नहीं होनी चाहिये।

सीस के कई आक्साइड हैं जिनमें से सबसे महत्वपूर्ण लेड मोनोआक्साइड (लिजार्थ) PbO, सिन्दूर या लाल सीस, Pb_3O_4, तथा लेड डाइ आक्साइड, PbO_2, हैं।

सीस को वायु में गरम करके लिथार्ज बनाया जाता है। यह पीला चूर्ण अथवा पीत-लाल क्रिस्टलीय पदार्थ है जिसका उपयोग सीस-काँच के बनाने तथा सीस के यौगिकों के तैयार करने में होता है। यह उभयधर्मी है और उष्ण सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन में विलयित होकर प्लम्बाइट आयन, $Pb(OH)_4^{--}$, उत्पन्न करता है। सीस को आक्सिजन की उपस्थिति में गरम करके लाल सीस, Pb_3O_4, तैयार किया जाता है। यह काँच के बनाने, तथा लोह और इस्पात बनाने में प्रयुक्त होता है। लेड डाइ आक्साइड, PbO_2, एक भूरा पदार्थ है जिसे सोडियम प्लम्बाइट, $Na_2Pb(OH)_4$, विलयन को हाइपोक्लोराइट आयन द्वारा आक्सीकृत करके अथवा लेड सल्फेट के ऐनोडिक आक्सीकरण द्वारा प्राप्त किया जाता है। यह सोडियम हाइड्रोक्साइड तथा पोटैसियम हाइड्रोक्साइड में विलेय है और हेक्साहाइड्रोप्लम्बेट आयन, $Pb(OH)_6^{--}$, बनाता है। लेड डाइ आक्साइड का प्रमुख उपयोग सीस संचायक बैटरी में होता है (अध्याय 12)।

लेड नाइट्रेट, $Pb(NO_3)_2$, एक श्वेत क्रिस्टलीय पदार्थ है जिसे नाइट्रिक अम्ल में लेड लेड मोनोआक्साइड अथवा लेड कार्बोनेट को विलयित करके तैयार किया जाता है। लेड कार्बोनेट, $PbCO_3$, प्रकृति में केरूसाइट खनिज के रूप में पाया जाता है। जब हाइड्रोजन कार्बोनेट आयन, HCO_3^-, युक्त विलयन को लेड नाइट्रेट विलयन में मिलाया जाता है, तो इसका अवक्षेप प्राप्त होता है। अधिक समाधारीय कार्बोनेट विलयन डालने से समाधारीय लेड कार्बोनेट, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, निक्षेपित हो जाता है। यह समाधारीय लवण, जिसे **श्वेत सीस** कहते हैं, रंगलेप में श्वेत रंजक के रूप में प्रयुक्त होता है। इस कार्य के लिये इसे उन विधियों से निर्मित किया जाता है जिनमें वायु द्वारा सीस का आक्सीकरण, सिरके अथवा ऐसीटिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा समाधारीय ऐसीटेट का निर्माण एवं कार्बन डाइ आक्साइड द्वारा इस लवण के अपघटन सम्मिलित हैं। लेड क्रोमेट, $PbCrO_4$, भी **क्रोम-पीत** नाम से रंजक के रूप में प्रयुक्त होता है।

लेड सल्फेट, $PbSO_4$, एक श्वेत एवं प्रायः अविलेय पदार्थ है। वैश्लेषिक रसायन में इसके अवक्षेपण द्वारा लेड आयन अथवा सल्फेट आयन का परीक्षण किया जाता है।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

I, II, III तथा IV समूह तत्वों की इलेक्ट्रानीय संरचना। क्षारीय तथा क्षारीय मृदा धातुयें, उनके यौगिक। बोरान, बोरान कार्बाइड, बोरिक अम्ल।

ऐल्यूमिनियम तथा इसकी मिश्रधातुयें। डुरैलूमिन, ऐल्यूमिनियम—वेष्ठित पट्टिका। कोरंडम, माणिक्य, नीलम। ऐल्यूमिनियम सल्फेट, फिटकिरी। ऐल्यूमिनियम हाइड्रोक्साइड का अवक्षेपण। ऐल्यूमिनियम क्लोराइड।

स्कैंडियम, इट्रियम, लैंथानम तथा लैंथानन।

आकार्बनिक जगत में सिलिकान का महत्व। सिलेकट खनिजों की अभिलाक्षणिक विशेषतायें, आक्सिजन परमाणुओं द्वारा बंधित सिलिकान परमाणुओं की संरचनाओं का अस्तित्व।

प्राथमिक सिलिकान। सिलिकान की मिश्रधातुयें—फेरोसिलिकान, डुरिरान, विन्यासित क्रिस्टल कणों वाले परिवर्तक क्रोडों के लिए मिश्रधातुयें। सिलिसाइड। सिलेन। सिलिकान कार्बाइड। सिलिकान डाइ आक्साइड, सिलिका, क्वार्ट्ज, क्रिस्टोबैलाइट, ट्राइडाइमाइट। दक्षिणावर्ती तथा वामावर्ती क्वार्ट्ज। घेरने वाले चतुष्फलकों के साथ भुजाओं को सहचरित करने वाले क्वार्ट्ज सिलिकेट चतुष्फलकों की संरचना। सिलिका-काँच (क्वार्ट्ज

काँच तथा संगलित क्वार्ट्ज)। काँच की प्रकृति। सिलिसिक अम्ल, सिलिकेट, सिलिका जेली। सिलिकेट खनिज–ढाँचेदार खनिज, संस्तर खनिज, रेशेदार खनिज। फेल्स्पार, ज़ेओलाइट खनिज, लैजुलाइट, अल्टामैरीन तथा अन्य ढाँचेदार खनजि। टैल्क, केओलीनाइट (मृदा), अभ्रक, माण्टमोरिलोनाइट तथा अन्य संस्तर खनिज। ऐसबेस्टास (ट्रेमोलाइट, क्राइसोटाइल) तथा अन्य रेशेदार खनजि। काँच–खिड़की काँच, पट्टिका काँच। पायरेक्स काँच, काचिका। पोर्टलैंड सीमेंट। कंक्रीट। गारा। सिलिकोन-सिलिकोन-तैल, सिलिकोन रबर। मेथिलक्लोरोसिलेन, जल प्रतिकर्षी तह द्वारा सामग्रियों का लेपन।

ट्रांजिस्टर में प्रयुक्त होने वाली धूसर उपधातु, जर्मेनियम।

श्वेत वंग, धूसर वंग। वंग पट्टिका। वंग की मिश्रधातुयें—कांस्य मृदु टाँका, प्यूटर, ब्रिटैनिया धातु। वंग(II) तथा वंग(IV) के यौगिक।

लेड (सीस), लेड टेट्राएथिल, PbO_2, श्वेत सीस, लेड क्रोमेट तथा लेड सल्फेट।

अभ्यास

26.1 क्या आप यह पहले से बता सकते हैं कि क्षारीय धातुयें ऐल्यूमिनोऊष्मीय विधि (धात्विक ऐल्यूमिनियम द्वारा आक्साइड के अपचयन) द्वारा तैयार की जा सकती हैं और क्यों ?

26.2 ऐमोनिया-सोडा विधि द्वारा तैयार सोडियम कार्बोनेट के पथ से होकर सोडियम क्लोराइड से सोडियम हाइड्रोक्साइड की उत्पादन–विधि की रूपरेखा बनाइये। सभी अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए।

26.3 I, II, III तथा IV समूह के तत्वों के गुणधर्मों की तुलना उनकी विद्युत्ऋणात्मकता से कीजिए (सारणी 11.8)। विद्युत्ऋणात्मकता का कौन सा मान धातुओं को उपधातुओं से पृथक् करता है ?

26.4 निम्न तत्वों में से प्रत्येक के एक-एक खनिज के नाम और उनके सूत्र बताइये :
लिथियम, सोडियम, पोटैसियम, बेरीलियम, मैगनीशियम, कैल्सियम, स्ट्रांशियम, बैरियम।

26.5 सोडियम तथा मैगनीशियम के प्रथम, द्वितीय तथा तृतीय आयनन विभवों (सारणी 5.5) की महत्ता की विवेचना उनके गुणधर्मों के प्रति कीजिए।

26.6 ऐल्यूमिनियम हाइड्रोक्साइड तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल एवं तनु सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन, दोनों में ही विलेय है। इन दोनों अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिये।

26.7 ऐल्यूमिनेट आयन तथा आर्थोसिलिकेट आयन की इलेक्ट्रान संरचनाओं की तुलना कीजिए।

26.8 बेरीलियम हाइड्रोक्साइड अनिवार्यत: जल में अविलेय है किन्तु अम्लों तथा क्षारों, दोनों में ही विलेय है। आपके विचार से सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन के साथ अभिक्रिया करने के फलस्वरूप कौन से अभिक्रियाफल बनेंगे ? इस पदार्थ के इन गुणधर्मों की विवेचना आवर्त सारणी में बेरीलियम की स्थिति एवं विद्युत्ऋणात्मकता मापक्रम के अनुसार कीजिये।

26.9 पोटैसियम फ्लुओरोबोरेट, KBF_4, की इलेक्ट्रानीय संरचना की विवेचना कीजिए। (जल में इसके विलयन में BF_4^- संकर आयन होते हैं)।

26.10 स्पोडुमीन, $LiAlSi_2O_6$, में कितना लिथियम होगा ?

26.11 ऐल्यूमिनियम परमाणु की इलेक्ट्रानीय संरचना क्या है ? इसके द्वारा इसकी व्याख्या कैसे होती है कि ऐल्यूमिनियम के सभी यौगिकों की आक्सीकरण संख्या + 3 के तुल्य है ?

26.12 यह मानते हुए कि बाक्साइट में $AlHO_2$ तथा $Al(OH)_3$ की बराबर-बराबर मात्रायें वर्तमान हैं, 100 टन बाक्साइट में से प्राप्त होने वाले ऐल्यूमिनियम का भार परिकलित कीजिए।

26.13 प्राथमिक सिलिकान की क्रिस्टल संरचना क्या है ? और सिलिकान कार्बाइड की ? ये संरचनायें किस प्रकार से परमाणुओं की इलेक्ट्रानीय संरचनाओं से सम्बन्धित हैं ?

26.14 Mg_2Si में Si की आक्सीकरण संख्या कितनी है ? और $CaSi_2$ में ?

26.15 विद्युत् भट्टी में कैल्सियम सिलिसाइड तैयार करने का रासायनिक समीकरण लिखिये।

26.16 इस्पात उद्योग में कैल्सियम सिलिसाइड के उपयोग में जो अन्तर्निहित रासायनिक समीकरण हो उसे लिखिये ।

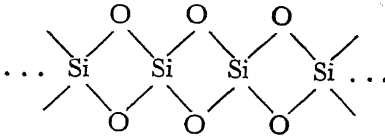
26.17 सरलतर सिलिकोनों के संरचनात्मक सूत्र लिखिये । ये पदार्थ किस प्रकार तैयार किये जाते हैं ?

26.18 सिलिका काँच तथा क्रिस्टलीय काँच की तुलना कीजिये। काँच के उपयोगों में से क्रिस्टल की तुलना में काँच के कौन से गुणधर्म अधिक सुस्पष्ट हैं ?

26.19 फेल्सपार-जैसे ढाँचेदार क्रिस्टल में प्रत्येक आक्सिजन परमाणु कितने सिलिकान या ऐल्यूमिनियम परमाणुओं के साथ बँधा रहता है ?

26.20 एक निर्जल सोडियम ऐल्यूमिनोसिलिकेट, जो एक ढाँचेदार खनिज है और जिसमें केवल ऐल्यूमिनियम तथा सिलिकान चतुष्फलकीय रीति से उपसंयोजित होते हैं, उसका व्यापक सूत्र लिखिये।

26.21 क्या आप इस तथ्य की व्याख्या कर सकते हैं कि सिलिकान डाइ आक्साइड रेशेदार खनिज, जिसकी संरचना नीचे दी गई है, क्यों नहीं बनाता ?

```
        O       O       O
 \    /   \   /   \   /   \    /
... Si      Si      Si      Si ...
 /    \   /   \   /   \   /    \
        O       O       O
```

(सिलिकान डाइ सल्फाइड इस प्रकार के रेशेदार क्रिस्टल नहीं बनाता) ।

26.22 टैल्क तथा अभ्रक के गुणधर्मों की तुलना कीजिए और उनके अन्तरों की व्याख्या उनकी संरचना के आधार पर कीजिये ?

26.23 पोर्टलैंड सीमेंट क्या है ? जब यह स्थिर होती है तो क्या होता है ?

26.24 एक सरल सिलिकोन का सूत्र क्या है ? सिलिकोन तैल, सिलिकोन राल (रेज़िन) तथा सिलिकोन रबर की संरचनाओं में क्या अन्तर है ?

26.25 'सिलिकोन रबर' तैयार करने की विधि वर्णित कीजिये।

26.26 कांस्य में कौन से तत्व वर्तमान होते हैं? और मृदु राँगे में?

26.27 स्टैनिक क्लोराइड और आर्द्र वायु के मध्य अभिक्रिया का समीकरण लिखिये।

26.28 लेड (सीस), लेड टेट्राएथिल, लेड डाइ आक्साइड तथा श्वेत सीस के प्रमुख उपयोग क्या हैं?

संदर्भ ग्रंथ

लाइनस पॉलिंग कृत The Nature of Chemical Bond. का दसवाँ अध्याय, कार्नेल यूनिवर्सिटी, प्रेस, इथाका 1940।

ई० जी० रोचाउ कृत An Introduction to The Chemistry of Silicones. जान विले एण्ड सन्स, न्यूयार्क, 1951।

मार्गन स्पार्क्स द्वारा लिखित लेख The Junction Transistor. **साइंटिफिक अमेरिकन,** 1952, **187,** 28।

एच० एच० स्पेडिंग द्वारा लिखित लेख The Rare Earths (The Lanthonons). साइंटिफिक अमेरिकन, 1951, **185,** 26।

२७

लोह, कोबाल्ट, निकेल तथा प्लैटिनम धातुयें

इस अध्याय में तथा इसके बाद के दो अध्यायों में हम संक्रमण तत्वों की विवेचना करेंगे—ऐसे तत्वों की जो आवर्त सारणी के मध्य भाग में स्थित हैं (अनुभाग 24.3)। इन तत्वों तथा इनके यौगिकों का अत्यन्त व्यावहारिक महत्व है। इनके रासायनिक गुणधर्म अति जटिल एवं रोचक हैं।

हम संक्रमण धातुओं की विवेचना लोह, कोबाल्ट, निकेल तथा प्लैटिनम धातुओं से प्रारम्भ करेंगे जो आवर्त सारणी में संक्रमण धातु क्षेत्र के मध्य में स्थित हैं। इसके बाद वाला अध्याय इन धातुओं के दाहिनी ओर स्थित तत्वों का विवरण प्रस्तुत करता है। ये तत्व हैं—ताम्र, यशद (जिक) तथा गैलियम और इन सबके सगोत्री तत्व। अध्याय 29 में टाइटैनियम, वैनैडियम, क्रोमियम तथा मैंगनीज एवं आवर्त सारणी के IV अ, V अ, VI अ तथा VII अ समूह के अन्य तत्वों के रसायन का वर्णन है।

27-1 लोह, कोबाल्ट, निकेल तथा प्लैटिनम धातुओं की इलेक्ट्रानीय संरचनायें एवं उनकी आक्सीकरण दशायें

चित्र 5.6 में प्रदर्शित ऊर्जा-तल आरेख के अनुसार सारणी 27.1 में लोह, कोबाल्ट, निकेल तथा प्लैटिनम धातुओं की इलेक्ट्रानीय संरचनायें दी गई हैं। यह देखा जाता है कि प्रत्येक परमाणु में दो बाह्यतम इलेक्ट्रान होते हैं जो लोह, कोबाल्ट तथा निकेल में 4S आर्बिटल में; रुथेनिनम, रोडियम तथा पैलैडियम में 5*S* आर्बिटल में और ऑस्मियम, इरिडियम तथा प्लैटिनम में 6*S* आर्बिटल में विद्यमान रहते हैं। इससे भीतर का कोश अपूर्ण रहता है। 3d कोश (या 4d या 5d) में पूरे 10 इलेक्ट्रानों के बजाय केवल 6,7 या 8 इलेक्ट्रान होते हैं।

यह आशा की जानी चाहिये कि ये दो बाह्यतम इलेक्ट्रानों को सरलतापूर्वक विलग करके एक द्विधनात्मक आयन प्राप्त कर सकते हैं। सचमुच ही, लोह, कोबाल्ट तथा निकेल ये ऐसे सभी यौगिकों की महत्वपूर्ण श्रेणी निर्मित करते हैं जिनमें धातु द्विधनात्मक होती है। इन धातुओं की एक या अधिक उच्चतर आक्सीकरण दशायें भी होती हैं। प्लैटिनम धातुयें सहसंयोजक यौगिक बनाती हैं जिनमें + 2 और + 8 के बीच की विभिन्न आक्सीकरण दशायें प्रदर्शित होती हैं।

लोह + 2, + 3 तथा + 6 की आक्सीकरण दशायें धारण कर सकता है जिनमें से अन्तिम दशा विरल है और कुछ ही यौगिकों के द्वारा, यथा पोटैसियम फेरेट, K_3FeO_4 द्वारा, प्रदर्शित की जाती है। + 2 तथा + 3 आक्सीकरण दशायें क्रमशः फेरस आयन, Fe^{++}, तथा फेरिक आयन, Fe^{+++}, के संगत हैं। फेरस आयन में अपूर्ण 3d आर्बिटल में 6 इलेक्ट्रान होते हैं और फेरिक आयन में इसी आर्बिटल में पाँच इलेक्ट्रान। लोह के इन यौगिकों तथा अन्य संक्रमण तत्वों का चुम्बकीय गुणधर्म 3d आर्बिटल में उसे पूर्ण करने के लिये आवश्यक इलेक्ट्रानों से उनकी न्यूनतर संख्या की उपस्थिति के ही कारण पाया जाता है। उदाहरणार्थ, फेरिक आयन के 3d इलेक्ट्रानों में से पाँचों के चक्रण एक ही दिशा में अभिविन्यासित होते हैं क्योंकि 3d उपकोश में पाँच 3d आर्बिटल होते हैं और पॉली के सिद्धान्त के अनुसार जब तक प्रत्येक आर्बिटल में केवल एक इलेक्ट्रान वर्तमान रहता है तब तक इलेक्ट्रानों के चक्रणों का समान्तर अभिविन्यास हो सकता है। फेरस आयन वायु अथवा अन्य आक्सीकारकों द्वारा सुगमता से फेरिक आयन में आक्सीकृत हो जाता है। द्विधनात्मक लोह तथा त्रिधनात्मक लोह दोनों समान रूप से संकर निर्मित करते हैं यथा, फेरोसायनाइड आयन $Fe(CN)_6^{----}$ तथा फेरीसायनाइड आयन $Fe(CN)_6^{---}$ किन्तु वे एमोनिया के साथ कोई संकर निर्मित नहीं करते।

कोबाल्ट (II) तथा कोबाल्ट (III) दोनों ही के यौगिक ज्ञात हैं। कोबाल्ट (II) आयन, Co^{++}, कोबाल्ट (III) आयन, Co^{+++} की अपेक्षा, जो जल को आक्सीकृत करके आक्सिजन उन्मुक्त करने में पर्याप्त शक्तिशाली आक्सीकारक है, अधिक स्थायी है। दूसरी ओर, सहसंयोजक कोबाल्ट (III) संकर अधिक स्थायी हैं जैसे कि कोबाल्टीसायनाइड आयन, $Co(CN)_6^{---}$। किन्तु कोबाल्ट (II) के संकर यथा कोबाल्टोसाइनाइड आयन, $Co(CN)_6^{----}$, प्रबल अपचायक होने के कारण स्थायी होते हैं।

सारणी 27-1

लोह, कोबाल्ट, निकेल तथा प्लैटिनम धातुओं की इलेक्ट्रानीय संरचनायें

Z	तत्व	*K*	*L*		*M*			*N*				*O*			*P*
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2							
27	Co	2	2	6	2	6	7	2							
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2							
44	Ru	2	2	[illegible]	2	6	10	2	6	6		2			
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	7		2			
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	8		2			
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	8	2

निकेल से केवल एक ही श्रेणी के लवण बनते हैं जिसमें निकेल आयन, Ni^{++}, विद्यमान रहता है। निकेल के कुछ ही ऐसे यौगिक हैं जिनकी आक्सीकरण संख्या इससे उच्च होती है। इनमें से निकेल (IV) आक्साइड, NiO_2, महत्वपूर्ण है।

अध्याय 24 में बताया जा चुका है कि धातुओं और उनकी मिश्रधातुओं में लोह, कोबाल्ट तथा निकेल षटसंयोजी होते हैं। इस उच्च धात्विक संयोजकता के कारण ही

बन्ध विशेष रूप से वलिष्ट बनते हैं और मिश्रधातुओं में शक्ति एवं कठोरता के उपयोगी गुणधर्म आ जाते हैं।

27-2 लोह

विशुद्ध लोह एक चमकीली रजत-जैसी श्वेत धातु है जो आर्द्र वायु में अथवा ऐसे जल में जिसमें आक्सिजन विलयित हो धूमिल (तीव्रता से मोरचित) हो जाता है। यह नम्र, घातवर्ध्य तथा तन्य है और प्रबलतः चुम्बकीय (सम चुम्बकीय) भी। इसका गलनांक 1335° से० तथा क्वथनांक 3000° है। साधारण लोह (अल्फा-लोह) की परमाणु व्यवस्था चित्र 24.2 में प्रदर्शित है (यह पिंड केन्द्रित व्यवस्था है—प्रत्येक परमाणु आठ घेरने वाले परमाणुओं द्वारा निर्मित घन के केन्द्र में स्थित है)। 912° से० पर अल्फा-लोह का संक्रमण एक दूसरे अपररूप, गामा लोह, में हो जाता है जिसमें पार्श्व केन्द्रित व्यवस्था होती है जिसका वर्णन ताम्र के प्रसंग में किया जा चुका है (चित्र 2.4 तथा 2.5)। 1400° से० पर दूसरा संक्रमण डेल्टा-लोह के रूप में होता है, जिसमें अल्फा-लोह के ही समान पिंड-केन्द्रित-संरचना होती है।

लोह-लवणों के विद्युत्अपघटनी अपचयन द्वारा ऐसा विशुद्ध लोह तैयार किया जा सकता है जिसमें लगभग 0.01% अशुद्धियाँ होती हैं। इसका बहुत ही कम उपयोग होता है। इसकी अल्प मात्रा वैश्लेषिक रसायन में तथा अल्प मात्रा रक्ताल्पता † के उपचार में प्रयुक्त होती है।

अल्प मात्रा में कार्बन की उपस्थिति के फलस्वरूप धात्विक लोह अत्यधिक बलशाली बन जाता है और अन्य तत्वों, विशेषतः अन्य संक्रमण धातुओं, की साधारण मात्राओं से इसके यान्त्रिक एवं रासायनिक गुणधर्म भी सुधर जाते हैं। निम्न अनुभागों में पिटे लोह, ढलवाँ लोह तथा इस्पात के वर्णन किये गये हैं।

लोह के अयस्क : लोह के मुख्य अयस्क इसके आक्साइड **हेमैटाइट**, Fe_2O_3, तथा **मैगनेटाइट** Fe_3O_4, एवं इसके कार्बोनेट, **सिडेराइट**, $FeCO_3$, हैं। **लिमोनाइट** के समान जलयोजित फेरिक आक्साइड भी महत्वपूर्ण हैं। इसका सल्फाइड, पाइराइट, FeS_2, सल्फर डाइ आक्साइड के स्रोत के रूप में प्रयुक्त किया जाता है किन्तु इसके जारण (भर्जन) से प्राप्त अशुद्ध लोह आक्साइड आगलन लोह के लिये सन्तोषजनक नहीं होता क्योंकि अवशिष्ट गंधक एक बाधक अशुद्धि है।

सारिणी 27-2

लोह, कोबाल्ट तथा निकेल के कुछ भौतिक गुणधर्म

	परमाणु संख्या	परमाणु भार	घनत्व ग्रा०/सेमी०³	गलनांक से०	क्वथनांक से०	धात्विक त्रिज्या, Å
लोह	26	55.85	7.86	1535°	3000°	1.26
कोबाल्ट	27	58.94	8.93	1480	2900	1.25
निकेल	28	58.71	8.89	1452	2900	1.24

† देखिये, अध्याय 31 में हीमोग्लोबिन।

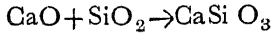
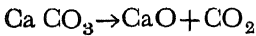
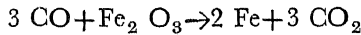
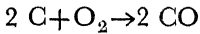
लोह का धातुकर्म : लोह के अयस्कों को प्राय: पहले जारित किया जाता है जिससे जल विलग हो जाय, कार्बोनेट अपघटित हो जायँ और सल्फाइड आक्सीकृत हो जायँ। इसके बाद इन्हें एक संयंत्र में, जिसे वात भट्टी (चित्र 27.1) कहते हैं, कोक के साथ अपचित करते हैं। जिन अयस्कों में खड़िया अथवा मैगनीशियम कार्बोनेट होता है उन्हें किसी अम्लीय अभिवाह (जिसमें अधिक सिलिका हो), यथा बालू या मृदा के साथ मिश्रित कर देते हैं जिससे तरल **मल** प्राप्त हो। जिन अयस्कों में अधिक सिलिका होता है उनमें खड़िया ही अभिवाह के रूप में प्रयुक्त होती है। अयस्क, अभिवाह तथा कोक के मिश्रण को वात भट्टी के ऊपरी सिरे से प्रविष्ट किया जाता है और पेंदे में शुंडिका† में से होकर पहले से गरम की गई वायु प्रवाहित की जाती है। ज्यों-ज्यों ठोस पदार्थ धीरे-धीरे ऊपर से नीचे गिरते हैं, वे पूर्णत: शीर्ष से बाहर निकल जाने वाली गैसों और पिघले लोह तथा मल इन दो में परिणत हो जाते हैं, जिन्हें पेंदी से बाहर निकाल लिया जाता है। वात भट्टी के जिन भागों में ताप उच्चतम होता है उन्हें जल से शीतल कर लिया जाता है जिससे आन्तरिक आवरण (अस्तर) पिघले नहीं।

वात भट्टी में जो महत्वपूर्ण अभिक्रियायें घटित होती हैं वे हैं—कोक के दहन से कार्बन मोनोऑक्साइड का बनना, कार्बन मोनोऑक्साइड द्वारा लोह ऑक्साइड का अपचयन तथा अम्लीय और समाधारीय आक्साइडों (अयस्क तथा डाले गये अभिवाह की अशुद्धियों) के संयोजन द्वारा मल का निर्माण।

$$2\,C + O_2 \rightarrow 2\,CO$$

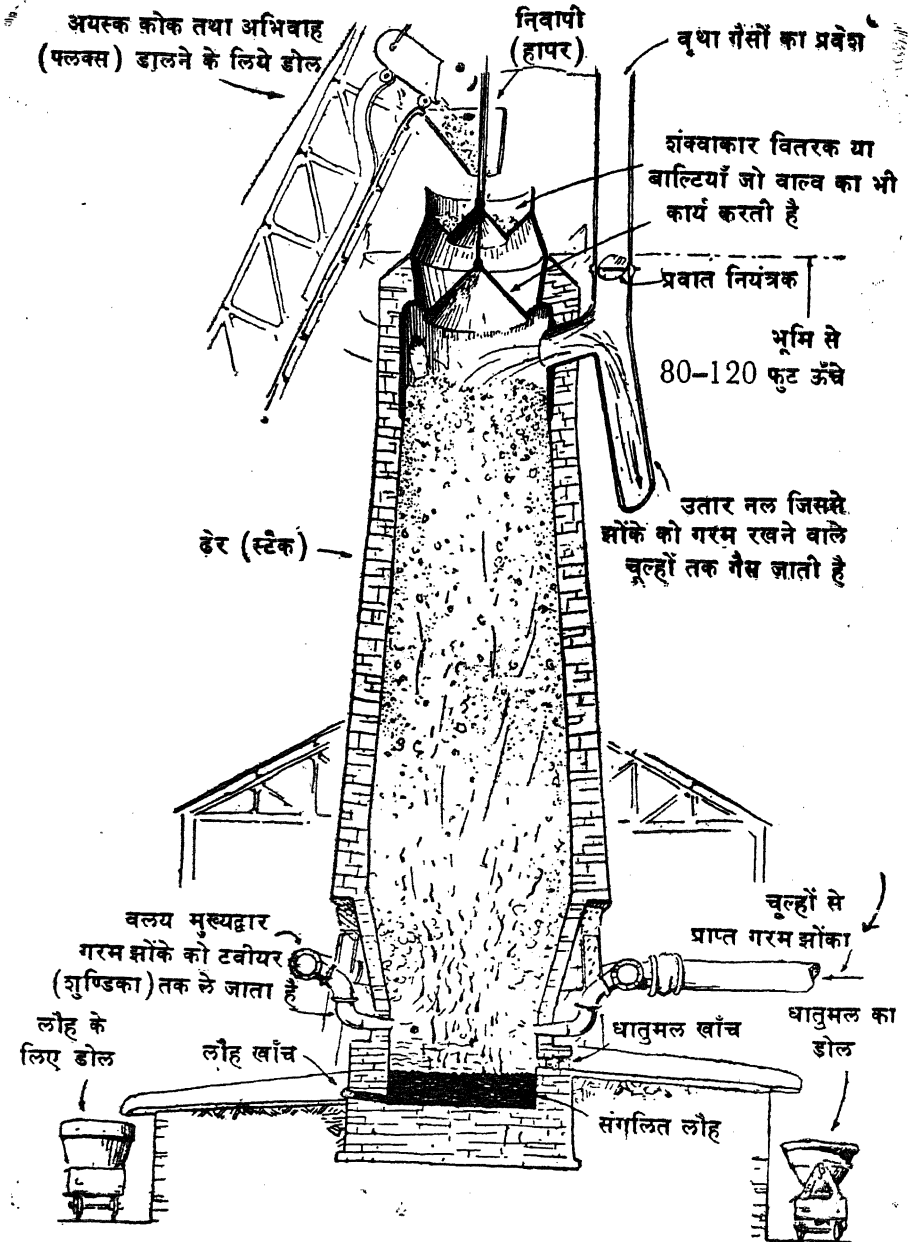
$$3\,CO + Fe_2\,O_3 \rightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$$

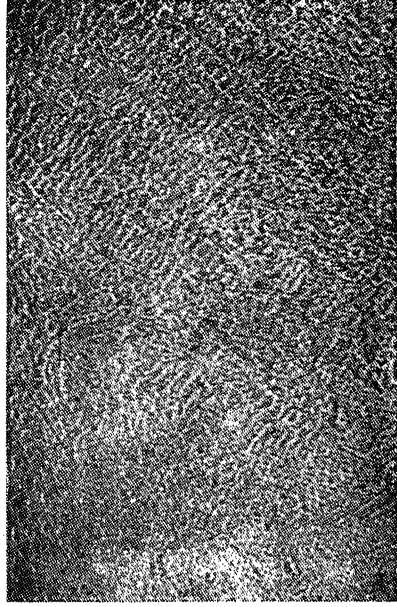
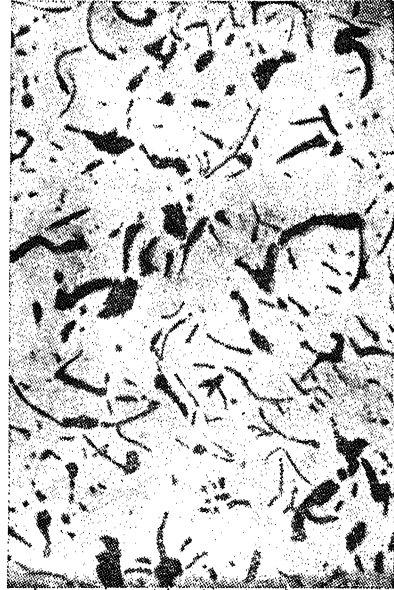
$$Ca\,CO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

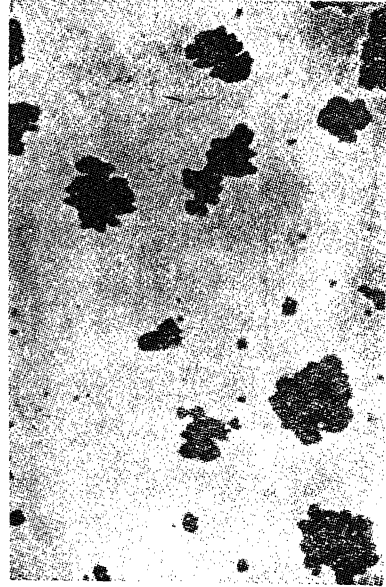
$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSi\,O_3$$

यह मल जटिल संरचना वाला काँचीय सिलिकेट का मिश्रण होता है जिसे उपर्युक्त समीकरण में कैल्सियम मेटासिलिकेट, $CaSi\,O_3$, आदर्श रूप में मान लिया गया है।

तप्त निकास गैसों को, जिनमें कुछ अनाक्सीकृत कार्बन मोनोऑक्साइड गैस होती है, धूल-रहित किया जाता है और फिर उसमें वायु मिश्रित करके इस्पात की दीर्घ संरचनाओं में जो अग्नि-ईंटों से भरी होती है, जलाया जाता है। जब इन संरचनाओं में से, जिन्हें **'स्टोव'** कहते हैं, एक संरचना इस प्रकार से उच्च ताप तक गरम हो जाती है तो ज्वलित निकास गैस को दूसरे स्टोव में बदल दिया जाता है और गरम किया हुआ स्टोव वात भट्टी की वायु को पहले से ही गरम करने के लिये प्रयुक्त होता है।

ढलवाँ लोह : भट्टी के निचले भाग में कोक के सम्पर्क में रहने के कारण भट्टी से प्राप्त पिघले लोह में कई प्रतिशत विलयित कार्बन (प्राय: लगभग 3 या 4%) तथा साथ साथ अल्पतर मात्राओं में सिलिकान, मैंगनीज, फास्फोरस और गंधक मिला रहता है। ये

†शुंडिका अथवा ट्वीयर एक तुंड है जिसमें से होकर वात-झोंके को भट्टी, अँगीठी या परिवर्तन तक पहुँचाया जाता है।

चित्र 27.1 लोह अयस्क के आगलन में प्रयुक्त होने वाली धमन भट्ठी।

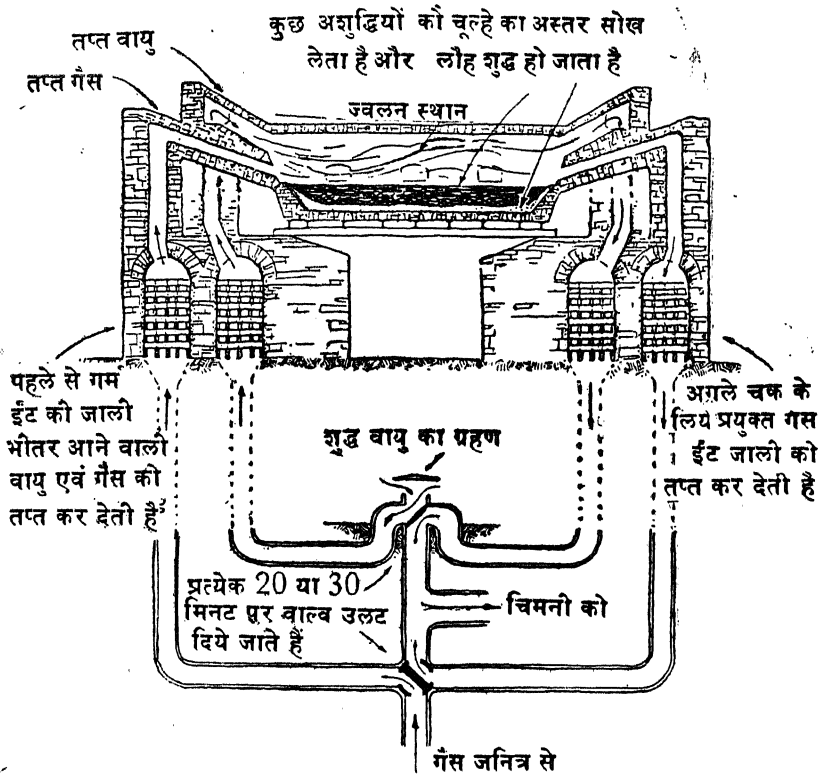
चित्र 27.2 श्वेत ढलवाँ लोह का फोटोमाइक्रोग्राफ जिसमें मुख्यतः सीमेंटाइट यौगिक Fe_3C, रहता है। आवर्धन 100 गुना। (मैलिएबुल फाउंडर्स सोसाइटी से साभार)।

अशुद्धियाँ विशुद्ध लोह के गलनांक को 1535° से नीचे लाकर लगभग 1200° से० कर देती हैं। इस लोह को प्रायः छड़ों के रूप में, जिन्हें "पिग्स" कहते हैं, ढाल लिया जाता है। ढलवाँ लोह स्वयं **कच्चा (पिग) लोह** कहलाता है।

चित्र 27.3 धूसर ढलवाँ लोह (अनुत्कीर्णित) का फोटोमाइक्रोग्राफ। श्वेत पृष्ठ भूमि फेराइट की है और काले कण ग्रेफाइट की पर्तें हैं।

जब ढलव लोह को द्रव अवस्था से एकाएक प्रशीतन द्वारा तैयार किया जाता है तो यह श्वेत रंग का होता है और श्वेत ढलवाँ लोह कहलाता है। इसमें अधिकतर सीमेंटाइट यौगिक, Fe_3C, होता है जो एक कठोर एवं भंगुर पदार्थ है (चित्र 27.2)।

चित्र 27.4 घातवर्ध्य ढलवाँ लोहे का फोटोमाइक्रोग्राफ जिसमें पृष्ठभूमि में फेराइट और ग्रेफाइट के गोलिकाकार कण प्रदर्शित हैं। अनुत्कोर्णित। आवर्धन 100 गुना। (मैलिएबुल फाउंडर्स सोसाइटी से साभार)

धूसर ढलवाँ लोह को मन्द शीतन द्वारा तैयार किया जाता है और इसमें विशुद्ध लोह (जिसे फेराइट कहते हैं) के क्रिस्टलीय कण एवं ग्रेफाइट के पर्त रहते हैं (चित्र 27.3)। श्वेत ढलवाँ लोह तथा धूसर ढलवाँ लोह, ये दोनों ही भंगुर होते हैं। पहला सीमेंटाइट नामक प्रमुख रचक होने के कारण भंगुर होता है और दूसरे में ग्रेफाइट के नम्र परत पाये जाने के कारण चर्मल फेराइट क्षीण पड़ जाता है।

घातवर्ध्य ढलवाँ लोह श्वेत अथवा साधारण धूसर ढलवाँ लोह की अपक्षा अधिक चर्मल एवं कम भंगुर होता है और किसी उपयुक्त संघटन वाले धूसर ढलवाँ लोह के ऊष्मा-उपचार द्वारा तैयार किया जाता है। इस उपचार में ग्रेफाइट पर्त-गोलीय कणों का रूप धारण कर लेते हैं जिनका अनुप्रस्थ काट-क्षेत्रफल कम होने के कारण ये फेराइट को परतों की अपेक्षा कम क्षीण बना पाते हैं (चित्र 27.4)।

ढलवाँ लोह सबसे सस्ता लोह-रूप है किन्तु इसकी उपयोगिता अल्प क्षमता (शक्ति) के कारण सीमित है। इसकी काफी मात्रा इस्पात में और कम ही मात्रा पिटे लोह में परिणत की जाती है।

पिटा लोह : पिटा लोह प्रायः विशुद्ध लोह है जिसमें केवल 0.1% या 0.2% कार्बन तथा 0.5% से भी कम अन्य अशुद्धियाँ रहती हैं। इसे एक परावर्तनी-भट्टी (चित्र 27.5) में लोह आक्साइड की परत के ऊपर ढलवाँ लोह को पिघला कर तैयार किया जाता है। ज्यों ही पिघले ढलवाँ लोह को आलोड़ित किया जाता है, यह लोह आक्साइड विलयित कार्बन को कार्बन मोनोऑक्साइड में आक्सीकृत कर देता है और गंधक, फास्फोरस तथा सिलिकान भी

चित्र 27.5 पिटा लोहा तथा इस्पात बनाने के लिए प्रयुक्त होने वाली परावर्तनी भट्ठी।

आक्सीकृत होकर मल में मिल जाते हैं। ज्योंही ये अशुद्धियाँ विलग हो जाती हैं लोह का गलनांक बढ़ने लगता है और समग्र पिण्ड लेईदार हो जाता है। इसके बाद इसे भट्ठी से बाहर निकाल कर भाप-हथौड़ों के द्वारा पीट कर मल को वहिष्कृत कर दिया जाता है।

पिटा लोह एक प्रबल, चर्मल धातु है जिसे सरलतापूर्वक संघानित एवं कुट्टित किया जा सकता है। पहले इसका अत्यधिक प्रयोग साँकलों, तारों तथा इसी प्रकार की वस्तुओं के निर्माण में किया जाता था। अब इसके स्थान पर अधिकतर मृदु इस्पात ही प्रयुक्त होता है।

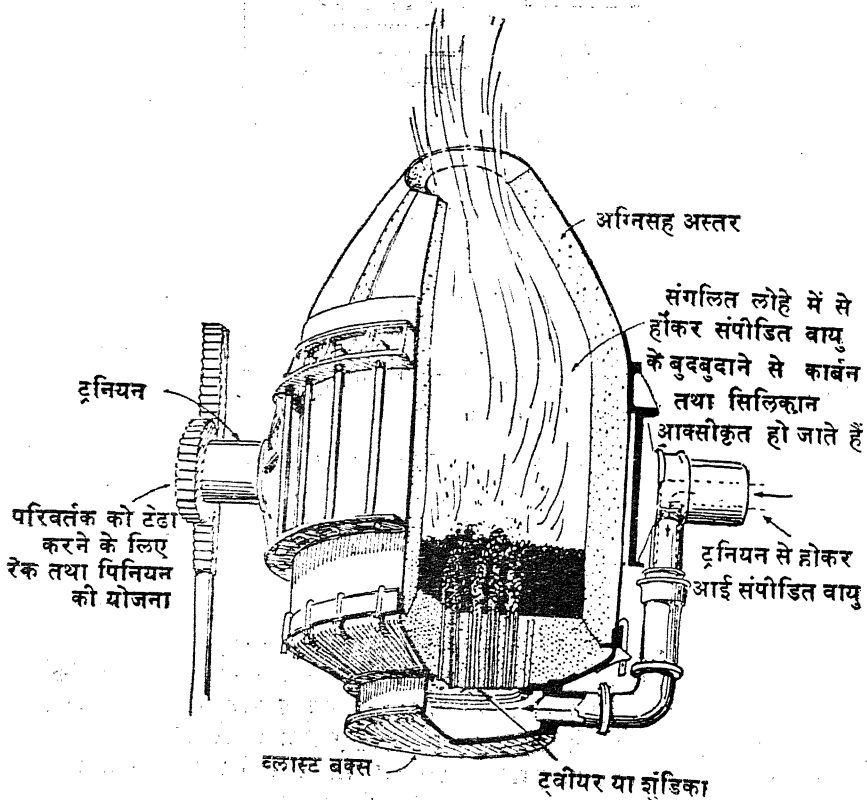
27-3 इस्पात

इस्पात लोह, कार्बन तथा अन्य तत्वों की विशुद्धीकृत मिश्रधातु है जिसका उत्पादन द्रव अवस्था में किया जाता हैं। अधिकांश इस्पात फास्फोरस, गंधक तथा सिलिकान से मुक्तप्राय होते हैं और उनमें 0.1-1.5% कार्बन रहता है। **मृदु इस्पात** निम्न कार्बन इस्पात होते हैं (0.2% से भी कम C)। ये घातवर्ध्य तथा तन्य होते हैं और पिटे लोह के स्थान पर प्रयुक्त होते हैं। इन्हें रक्त ऊष्मा से बुझाकर (एकाएक शीतित करके) कठोर नहीं बनाया जाता। **मध्यम इस्पात** में 0.2-0.6% कार्बन होता हैं और यह रेल की पटरियों एवं भवन-निर्माण सामग्रियों (शहतीर, धरन इत्यादि) के बनाने के लिये प्रयुक्त होता है। मृदु इस्पात

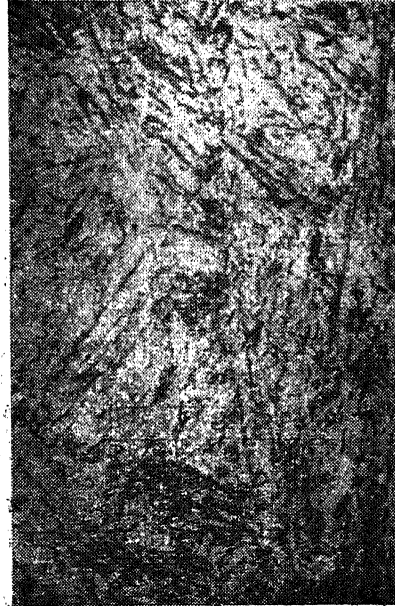
तथा मध्यम इस्पात को कुट्टित एवं संधानित किया जा सकता है। **उच्च-कार्बन इस्पातों** (0.75-1.5% कार्बन) का उपयोग उस्तुरों, शल्य यन्त्रों, ड्रिलों तथा अन्य औजारों के बनाने में किया जाता है। मध्यम इस्पातों तथा उच्च कार्बन इस्पातों का कठोरीकरण एवं मृदुकरण हो सकता है (देखिये अगला अनुभाग)।

प्रथम विश्व युद्ध के अन्त में संयुक्त राज्य अमेरिका की इस्पात निर्माण क्षमता लगभग 50,000,000 टन इस्पात प्रतिवर्ष थी और द्वितीय युद्ध के अन्त में यह लगभग दूनी हो गई।

कच्चे लोहे से इस्पात का निर्माण मुख्यतः **खुली भट्टी विधि** (जिसके द्वारा संयुक्त राज्य में 90% से अधिक उत्पादन किया जाता है) और **बेसेमर विधि** से होता है। प्रत्येक विधि में भट्टी अथवा परिवर्तक में या तो समाधारीय या अम्लीय अस्तर का प्रयोग होता है। यदि कच्चे लोहे में फास्फोरस जैसे तत्व विद्यमान रहते हैं जो अम्लीय आक्साइड बनाते हैं तो समाधारीय स्तर (चूना, मैगनीशिया या दोनों का मिश्रण) काम में लाया जाता है और यदि कच्चे लोहे में समाधार निर्मायक तत्व होते हैं तो अम्लीय अस्तर (सिलिका) काम में लाया जाता है।

खुली भट्टी विधि: खुली भट्टी इस्पात को परावर्तनी भट्टी में तैयार किया जाता है अर्थात् ऐसी भट्टी में, जिसमें ज्वाला छत से परावर्तित होकर गरम किये जाने वाले

चित्र 27.6. कच्चे लोहे से इस्पात बनाने में प्रयुक्त होने वाला बेसेमर परावर्तित्र।

पदार्थ में आ जाती है (चित्र 27.5)। ढलवाँ लोहे को रद्दी इस्पात तथा कुछ हेमैटाइट के साथ एक भट्टी में पिघलाया जाता है जो गैस या तेल ईंधन द्वारा गरम की जाती है। वायु तथा ईंधन को भट्टी के एक ओर तप्त ईंटों की जाली से होकर प्रवाहित करके पहले से गरम कर लिया जाता है और इसी प्रकार की दूसरी जाली को वहिर्गामी तप्त गैसों द्वारा गरम किया जाता है। समय-समय पर गैस की प्रवाह-दिशा उलट दी जाती है। पिघले लोह से कार्बन तथा अन्य अशुद्धियों को हेमैटाइट द्वारा तथा भट्टी की गैस में अधिक वायु के द्वारा आक्सीकृत किया जाता है। पारी (चक्कर) के समय जिसमें लगभग 8 घंटे लगते हैं, विश्लेषण किये जाते हैं। जब प्राय: सम्पूर्ण कार्बन आक्सीकृत हो जाता है तो इस्पात के लिये आवश्यक कार्बन कोक के रूप में अथवा उच्च-कार्बन मिश्रधातु के रूप में, सामान्यत: फेरोमैंगनीज या स्पीजेलीजन के रूप में, मिला दिया जाता है। इसके बाद इस्पात को बिलेटों (छड़ों) में ढाल लिया जाता है। इस तरह अत्यन्त समान गुण वाला खुली-भट्टी-इस्पात बनाया जा सकता है क्योंकि कई घंटे के चक्कर (पारी) के समय इस प्रक्रम को विश्लेषणों द्वारा भलीभाँति नियन्त्रित किया जा सकता है।

बेसेमर विधि : इस्पात-निर्माण की बेसेमर विधि का आविष्कार एक अमेरिकावासी विलियम केली ने सन् 1852 में और एक अंग्रेज हेनरी बेसेमर ने स्वतन्त्र रूप से सन् 1855 में किया। पिघले कच्चे लोहे को एक अंडे के आकार के परिवर्तक (चित्र 27.6) में डाल दिया जाता है। इसकी पेंदी से शुंडिकाओं द्वारा वायु को द्रव में से होकर प्रवाहित किया जाता है जो पहले सिलिकान, मैंगनीज तथा अन्य अशुद्धियों को आक्सीकृत करके अन्त में कार्बन को भी आक्सीकृत कर देती है। लगभग दस मिनट में यह अभिक्रिया समाप्त-प्राय हो जाती है जिसकी सूचना परिवर्तक के मुख में कार्बन मोनोऑक्साइड के जलने से उत्पन्न ज्वाला की प्रकृति में परिवर्तन से मिल जाती है। इसके पश्चात् उच्च-कार्बन-मिश्रधातु मिलाई जाती है और इस्पात उड़ेल दिया जाता है।

चित्र 27.7 **कठोरीकृत इस्पात के रचक, मार्टेन्साइट का फोटोमाइक्रोग्राफ। आवर्धन 200 गुना (डा० डी० एस० क्लार्क से साभार)**

बेसेमर विधि कम खर्चीली है किन्तु इससे बना इस्पात खुली-भट्टी-इस्पात के समान अच्छा नहीं होता।

इस्पात के गुणधर्म : जब उच्च कार्बन इस्पात को पहले खूब लाल करके धीरे-धीरे ठंडा किया जाता है तो यह अपेक्षतया मृदु रहता है। किन्तु यदि इसे जल, तैल अथवा पारद में बुझाकर शीघ्रतापूर्वक ठंडा किया जाता है तो यह काँच से भी अधिक कठोर हो जाता है और चर्मल न होकर भंगुर हो जाता हैं। इस कठोरीभूत इस्पात को उपयुक्त पुनःतापन द्वारा 'मृदुकृत' किया जा सकता है जिससे कठोरता एवं चर्मलता के वांच्छित समन्वय वाला पदार्थ उपलब्ध होता है। प्रायः मृदुकरण इस प्रकार से किया जाता है कि अत्यन्त कठोर काटने वाली धार बन जाती है जिसकी पृष्ठ में एक नम्र एवं चर्मल धातु रहती है।

मृदुकरण की मात्रा का स्थूल अनुमान पालिश किये हुए इस्पात पृष्ठ पर पुनःतापन के समय बने आक्साइड के पतले पटल के व्यतिकरण–रंगों से लगाया जा सकता है। उदाहरणार्थ, तृण जैसे रंग से (230° से०) रेजरों के लिये; पीले रंग (250° से०) से जेबी चाकुओं के लिये, भूरे रंग से (260° से०) कैंचियों और रुखानियों के लिये; नीललोहित रंग से (270° से०) बधिकों के चाकुओं के लिये; नीले रंग से (290° से०) घड़ी की कमानियों के लिये तथा नीलश्याम रंग से (320° से०) आरों के लिये संतोषजनक मृदुकरण प्राप्त होता है।

कठोरीकरण एवं मृदुकरण के प्रक्रमों को उन प्रावस्थाओं पर विचार करके समझा जा सकता है जो लोह तथा कार्बन के मध्य जनित होती हैं। गामा-लोह जो 912° से० से ऊपर स्थायी रहने वाला रूप है। उसमें कार्बन विलेय है। यदि इस्पात को इस ताप से ऊपर बुझाना प्रारम्भ किया जाय तो गामा-लोह में कार्बन का ठोस-विलयन प्राप्त होगा। यह पदार्थ **मार्टेन्जाइट** कहलाता है और अत्यन्त कठोर तथा भंगुर होता है (चित्र 27.7)। इस कठोरीकृत उच्च कार्बन इस्पात से भी ऊपर कठोरता और भंगुरता आ सकती है। मार्टेन्जाइट कमरे के ताप पर स्थायी नहीं होता किन्तु इस ताप पर इसका परिवर्तन अधिक स्थायी प्रावस्था में इतनी मन्दता से होता है कि उसे प्रायः नगण्य कहा जा सकता है और मार्टेन्जाइट युक्त कठोरीकृत इस्पात तब तक कठोर रहा आता है जब तक इसे पुनः गरम नहीं किया जाता।

जब कठोरीकृत इस्पात का साधारण पुनः तापन द्वारा मृदुकरण किया जाता है तो मार्टेन्जाइट अधिक स्थायी प्रावस्थाओं में रूपान्तरित हो जाता है। ये परिवर्तन जटिल होते हैं किन्तु इनका अन्तिम परिणाम यही होता है कि अल्फा-लोह (फेराइट) तथा कठोर कार्बाइड, Fe_3C, सीमेण्टाइट, के कणों का मिश्रण प्राप्त होता है। 0.9% कार्बन से युक्त इस्पात **(यूटेक्टाइड इस्पात)** मृदुकरण के फलस्वरूप **पर्लाइट** में परिवर्तत हो जाता है जो फेराइट तथा सीमेंटाइट के अत्यन्त पतले क्रमागत संस्तरों से बना हुआ होता है (चित्र 27.8)। 0.9% से कम कार्बन वाला इस्पात **(हाइपोयूटक्टाइड इस्पात)** मृदुकरण के फलस्वरूप एक सूक्ष्म क्रिस्टलीय धातु में परिवर्तित हो जाता है जिसमें फेराइट के कण तथा पर्लाइट के कण होते हैं (चित्र 27.9) किन्तु जिस इस्पात में 0.9% से अधिक कार्बन होता है **(हाइपरयूटेक्टाइट इस्पात)** वह मृदुकरण के फलस्वरूप सीमेंटाइट के कण तथा पर्लाइट के कण प्रदान करता है।

यदि आप चाहते हों कि इस्पात धक्का एवं क्षय दोनों को ही सहन कर सके तो इसे चर्मल एवं दृढ़ होना चाहिए और इसकी पृष्ठ को अत्यधिक कठोर होना चाहिए। इस प्रकार के गुणधर्मों वाली इस्पात की वस्तुयें **तल कठोरीकरण** नामक विधि से तैयार की जाती हैं। मध्यम कार्बन इस्पात की बनी वस्तुओं को कार्बन या सोडियम सायनाइड के सम्पर्क में तब तक गरम किया जाता है जब तक कि बाह्य पृष्ठ का पतला संस्तर उच्च कार्बन इस्पात

चित्र 27.8 पर्लाइट का फोटोमाइक्रोग्राफ जिसमें फेराइट तथा सीमेंटाइट के लमेला (पटलिका) दिखाये गये हैं। आवर्धन 1000 गुना (डा० डी० एस० क्लार्क से साभार)।

में परिवर्तित नहीं हो जाता, जिसे उपयुक्त ऊष्मा उपचार द्वारा कठोरीकृत किया जा सकता है। वस्तुओं को ऐमोनिया के वायुमण्डल में गरम करने से धातु नाइट्राइडों का एक पृष्ठ-संस्तर बन जाता है जिससे कतिपय मिश्रधातु इस्पातों को तलकठोरीकृत किया जा सकता है।

चित्र 27.9 हाइपोयूटेक्टाइड इस्पात का फोटोमाइक्रोग्राफ जिसमें पर्लाइट के दाने प्रदर्शित किये गये हैं। इस इस्पात में कार्बन की मात्रा 0.38% है। आवर्धन 500 गुना (डा० डी० एस० क्लार्क से साभार)।

मिश्रधातु इस्पात : अनेक मिश्रधातु इस्पातों में, जिनमें लोह के अतिरिक्त अन्य धातुओं की यथेष्ट मात्रा विद्यमान होती है, उपयोगी गुणधर्म पाये जाते हैं और उनके विस्तृत औद्योगिक उपयोग होते हैं। मैंगनीज़-इस्पात (12-14%Mn) असाधारण रूप से कठोर होता है और इससे कुचलने एवं पीसने वाली मशीनें तथा तिजोरियाँ बनायी जाती हैं। निकेल इस्पात के अनेक विशिष्ट उपयोग हैं। क्रोमियम-वैनैडियम इस्पात (5-10%Cr, 0.15%V) चर्मल एवं प्रत्यास्थ होता है और स्वचालित ऐक्सलों, फ्रेमों तथा अन्य अंगों के लिये प्रयुक्त होता है। निष्कलंकी इस्पात में सामान्यतः क्रोमियम होता है, इसका सामान्य संघटन 18%Cr तथा 8%Ni है। मालिब्डनम तथा टंग्स्टन के इस्पात उच्च आवृत्ति के कर्तन-औजारों के लिए प्रयुक्त होते हैं।

27-4 लोह के यौगिक

लोह एक सक्रिय धातु है जो तनु अम्लों से सरलतापूर्वक हाइड्रोजन विस्थापित कर देता है। वायु में जल करके यह फेरस-फेरिक आक्साइड, Fe_3O_4, बनाता है। यह आक्साइड अति तप्त भाप की क्रिया द्वारा भी तैयार किया जाता है। मुरचा लगने से रक्षा करने की एक विधि यह भी है कि लोह पर इस आक्साइड का एक आसंजनशील पृष्ठ-संस्तर चढ़ा दिया जाय।

लोहे को अत्यन्त सान्द्र नाइट्रिक अम्ल में डुबाने पर वह **निष्क्रिय** हो जाता है। तब यह तनु अम्लों में से हाइड्रोजन विस्थापित नहीं कर पाता। फिर भी धातु पर तीव्र प्रहार करने पर एक परिवर्तन होता है जो प्रहार किये जाने वाले बिन्दु से समस्त पृष्ठ पर प्रसरित हो जाता है और धातु पुनः सक्रिय हो जाती है। निष्क्रियता की यह सृष्टि (उत्पादन) आक्साइड के संरक्षक संस्तर के निर्मित हो जाने के कारण होती है और इस संस्तर को विनष्ट कर देने पर निष्क्रियता दूर हो जाती है। अन्य आक्सीकारकों द्वारा भी ऐसी निष्क्रियता उत्पन्न हो जाती है जैसे कि क्रोमेट आयन द्वारा। पोटैसियम क्रोमेट विलयन में रखे हुये सुरक्षा-उस्तरे वायु में रखे उस्तरों से अधिक काल तक तेज रहते हैं।

आर्द्र वायु में खुला रखने पर लोह आक्सीकृत होकर मुर्चे की एक शिथिल तह बनाता है जो आंशिक रूप में जलयोजित फेरिक आक्साइड होती है।

फेरस यौगिक : फेरस यौगिक द्विसंयोजक लोह के कारण सामान्यतः हरे रंग के होते हैं। अधिकांश फेरस लवण वायुमण्डलीय आक्सिजन की क्रिया द्वारा संगत फेरिक लवणों में आक्सीकृत हो जाते हैं।

सल्फ्यूरिक अम्ल में लोह को विलयित करके अथवा पाइराइट को वायु में आक्सीकृत होने देकर **फेरस सल्फेट**, $FeSO_4 . 7H_2O$, तैयार किया जाता है। इस पदार्थ के हरे क्रिस्टल प्रस्फुटित होते हैं और प्रायः वायुमण्डलीय आक्सीकरण के फलस्वरूप उन पर फेरिक हाइड्रोक्साइड-सल्फेट की भूरी तह जमी रहती है। फेरस सल्फेट का प्रयोग रँगने तथा स्याही बनाने में होता है। स्थायी बनाने के लिये फेरस सल्फेट के साथ टैनिक अम्ल का विलयन जो माजूफल (नटगाल) के निष्कर्षण से प्राप्त एक संकर कार्बनिक अम्ल है, मिलाया जाता हैं जिससे फेरस टैनेट बनता है। वायु के द्वारा आक्सीकरण होने पर सुन्दर श्याम अविलेय रंजक प्राप्त होता है।

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में लोह को विलयित करने पर **फेरस क्लोराइड**, $FeCl_2 . 4H_2O$ बनता है। यह पीत-हरे रंग का होता है। फेरस विलयन में क्षार डालने से फेरस

हाइड्रोक्साइड, $Fe(OH)_2$, प्रायः श्वेत अवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है। यह अवक्षेप वायु द्वारा आक्सीकृत होने से शीघ्र ही गंदे हरे रंग का और फिर अन्त में भूरे रंग का हो जाता है। **फेरस सल्फाइड**, FeS, एक श्याम यौगिक है जिसे लोह के छीलनों को गंधक के साथ गरम करके प्राप्त किया जाता है। इसका प्रयोग हाइड्रोजन सल्फाइड बनाने में होता है। फेरस सल्फाइड एक श्याम अवक्षेप के रूप में तब भी प्राप्त होता है जब फेरस लवण विलयन पर सल्फाइड आयन की क्रिया होती है।

फेरस कार्बोनेट, $FeCO_3$, प्रकृति में खनिज के रूप में पाया जाता है और विलयित आक्सिजन की अनुपस्थिति में फेरस आयन पर कार्बोनेट आयन की क्रिया द्वारा एक श्वेत अवक्षेप के रूप में प्राप्त किया जा सकता है। कैल्सियम कार्बोनेट की भाँति फेरस कार्बोनेट भी अम्लीय जलों में विलेय है। प्रायः कठोर जलों में फेरस अथवा फेरिक आयन वर्तमान रहते हैं।

फेरिक यौगिक : जलयोजित फेरिक आयन, $Fe(H_2O)_6^{+++}$, पीत बैंगनी रंग का होता है किन्तु यह आयन सरलता से प्रोटान विलग करता है और विलयन में फेरिक लवण हाइड्रोक्साइड संकर के निर्माण के कारण सामान्यतः पीले या भूरे रंग के होते हैं। **फेरिक नाइट्रेट**, $Fe(NO_3)_3 . 6H_2O$, पीत-बैंगनी प्रस्वेद्य क्रिस्टलों के रूप में प्राप्त होता है। फेरिक सल्फेट विलयन के बाष्पन से श्वेत चूर्ण के रूप में **निर्जल फेरिक सल्फट**, $Fe_2(SO_4)_3$, पाया जाता है। सुक्रिस्टलित फेरिक सल्फेट का उदाहरण **लोह-फिटकिरी** $KFe(SO_4)_2 . 12H_2O$ है जो पीत बैंगनी अष्टफलकीय क्रिस्टल बनाता है।

क्लोरीन द्वारा फेरस क्लोराइड के आक्सीकरण से प्राप्त विलयन के बाष्पन द्वारा **फेरिक क्लोराइड**, $FeCl_3$, के पीले प्रस्वेद्य क्रिस्टल प्राप्त होते हैं। जिन फेरिक आयन विलयनों में क्लोरीन आयन होता है वे नाइट्रेट या सल्फेट विलयनों की अपेक्षा अधिक गहरे रंगीन, पीले या भूरे होते हैं क्योंकि फेरिक क्लोराइड संकर बनते हैं। निर्जल फेरिक क्लोराइड, Fe_2Cl_6, तप्त लोह के ऊपर क्लोरीन प्रवाहित करके तैयार किया जाता है।

विलयन में फेरिक आयन को धात्विक लोह से उपचारित करके अथवा हाइड्रोजन सल्फाइड या स्टैनस द्वारा अपचयन कराकर फेरस आयन में अपचित किया जा सकता है।

जब फेरिक आयन के विलयन में क्षार मिलाया जाता है तो **फेरिक हाइड्रोक्साइड**, $Fe(OH)_3$, का भूरा अवक्षेप प्राप्त होता है। जब फेरिक हाइड्रोक्साइड को खूब गरम किया जाता है तो यह **फेरिक आक्साइड**, Fe_2O_3, में परिवर्तित हो जाता है जो एक सूक्ष्म चूर्ण में होने के कारण **कुंकुमी** कहलाता है और रंजक के रूप में **वेनिसी लाली** कहलाती है।

लोह के संकर सायनाइड : जब फेरस या फेरिक आयन विलयन में सायनाइड आयन मिलाया जाता है तो एक अवक्षेप बनता है जो अधिक सायनाइड में विलयित होकर संकर आयन उत्पन्न करता है। शुष्क रक्त-जैसे कार्बनिक पदार्थ को लोहे के छीलन तथा पोटैसियम कार्बोनेट के साथ गरम करके **पोटैसियम फेरोसायनाइड**, $K_4Fe(CN)_6$ $3H_2O$ के पीले क्रिस्टल तैयार किये जाते हैं। गरम करने के बाद प्राप्त पदार्थ को उष्ण जल से निष्कर्षित कर लेते हैं और विलयन को बाष्पित करके क्रिस्टल बना लिये जाते हैं। फेरोसायनाइड के आक्सीकरण द्वारा **पोटैसियम फेरीसायनाइड**, $K_3 Fe(CN)_6$, के लाल क्रिस्टल तैयार किये जाते हैं।

इन पदार्थों में क्रमशः **फेरोसायनाइड आयन**, $Fe(CN)_6^{----}$ तथा **फेरोसायनाइड आयन**, $Fe(CN)_6^{---}$ पाये जाते हैं और इन आयनों से अन्य धातुओं के फेरोसायनाइड **तथा फेरीसायनाइड** तैयार किये जा सकते हैं।

टर्नबुल नील तथा **प्रुशन नील** रंजकों को क्रमश: फेरीसायनाइड विलयन में फेरस आयन डालकर अथवा फेरोसायनाइड विलयन में फेरिक आयन डालकर बनाया जाता है। इस प्रकार से अवक्षिप्त रंजकों का निकटतम संघटन $KFe\,Fe(CN)_6.H_2O$ होता है। इनका रंग चटक नीला होता है। फेरस आयन एवं फेरोसायनाइड आयन मिलकर $K_2Fe\,Fe(CN)_6$ का श्वेत अवक्षेप बनाते हैं जबकि फेरिक आयन तथा फेरोसायनाइड आयन केवल भूरा विलयन उत्पन्न करते हैं।

27–5 कोबाल्ट

सामान्यत: प्रकृति में कोबाल्ट निकेल के साथ सम्मिलित अवस्था में **स्माल्टाइट**, $CoAs_2$, तथा **कोबाल्टाइट**, CoAsS, खनिजों के रूप में पाया जाता है। ऐल्यूमिनियम द्वारा आक्साइड का अपचयन कराकर यह धातु प्राप्त की जाती है।

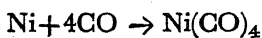
धात्विक कोबाल्ट कुछ-कुछ लाल आभायुक्त रजत-जैसा श्वेत होता है। यह लोह की अपेक्षा कम सक्रिय है और तनु अम्लों में से हाइड्रोजन का विस्थापन मन्द गति से करता है। यह विशिष्ट मिश्रधातुओं में प्रयुक्त होता है जिनमें **एलनिको** भी सम्मिलित है जो ऐल्यूमिनियम, निकेल, कोबाल्ट तथा लोह की प्रबल लोहचुम्बकीय मिश्रधातु है और स्थायी चुम्बकों के बनाने में प्रयुक्त होता है।

विलयन में तथा जलयोजित लवणों में **कोबाल्ट आयन**, $Co(H_2O)_6^{++}$, लाल या गुलाबी रंग का होता है। **कोबाल्ट क्लोराइड**, $CoCl_2.6H_2O$ के क्रिस्टल लाल होते हैं और जब उन्हें निर्जलीकृत किया जाता है तो वे गहरे नीले चूर्ण में परिवर्तत हो जाते हैं। कोबाल्ट क्लोराइड के तनु विलयन से लिखे गये अक्षर प्राय: अदृश्य रहते हैं किन्तु कागज को उष्ण बनाने पर लवण के निर्जलीकरण होने से वे नीले हो जाते हैं। कोबाल्ट आक्साइड, CoO, एक श्याम पदार्थ है और पिघले काँच में विलयित होकर उसे नीला रंग (**कोबाल्ट काँच**) प्रदान करता है।

त्रिधनात्मक कोबाल्ट आयन अस्थायी होता है और Co^{++} के आक्सीकरण का प्रयास करने पर सामान्यत: **कोबाल्ट (III) हाइड्रोक्साइड**, $Co(OH)_3$, अवक्षिप्त हो जाता है। कोबाल्ट (III) के सहसंयोजक यौगिक अत्यन्त स्थायी होते हैं। इनसे सर्वाधिक महत्वपूर्ण हैं **पोटैसियम कोबाल्टीनाइट्राइट**, $K_3Co(NO_2)_6$, तथा **पोटैसियम कोबाल्टीसायनाइड**, $K_3Co(CN)_6$.

27–6 निकेल

निकेल लोह के साथ-साथ उल्कापिण्डों में पाया जाता है। इसके प्रमुख अयस्क **निकेलाइट**, NiAs, **मिलेराइट**, NiS, तथा **पटलैंडाइट**, (Ni,Fe)S हैं। इस धातु को अयस्क के जारण एवं कार्बन के साथ अपचयन द्वारा एक मिश्रधातु के रूप में जिसमें लोह तथा अन्य तत्व मिले रहते हैं, प्राप्त किया जाता है। मांड विधि द्वारा निकेल के परिष्कार से **निकेल कार्बोनिल**, $Ni(CO)_4$, नामक यौगिक का उत्पादन किया जाता है और फिर इसे अपघटित किया जाता है। अयस्क को हाइड्रोजन द्वारा ऐसी अवस्थाओं में अपचित किया जाता है जिससे कि लोह आक्साइड न अपचित हो। इसके बाद कमरे के ताप पर अपचित अयस्क के ऊपर से होकर कार्बन मोनोआक्साइड प्रवाहित की जाती है, जो निकेल के साथ संयोग करके निकेल कार्बोनिल बनाती है :

$$Ni + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4$$

निकेल कार्बोनिल एक गैस है। इसे एक अपघटक में प्रवाहित किया जाता है जो पहले से 150° से० तक गरम रहता है। यहाँ पर गैस अपघटित होती है, विशुद्ध धात्विक निकेल निक्षेपित हो जाता है और उन्मुक्त कार्बन मोनोऑक्साइड को प्रयुक्त होने के लिये पुनः वापस लौटा देते हैं।

निकेल एक श्वेत धातु है जिसमें धूमिल पीत कांति होती है। यह मिश्रधातुओं के बनाने में प्रयुक्त होती है, जिसमें ताम्र-निकेल मिश्रधातु (75%Cu तथा 25%Ni) भी सम्मिलित है जो सिक्के बनाने के काम आती है। विलयन के विद्युत्‌अपघटन द्वारा लोह से बनी वस्तुओं पर निकेल का लेप किया जाता है। इतने पर भी यह धातु कोबाल्ट की अपेक्षा कम सक्रिय है और अम्लों से हाइड्रोजन को अत्यन्त मन्द गति से ही विस्थापित करती है।

निकेल के जलयोजित लवण यथा **निकेल सल्फेट**, $NiSO_4 . 6H_2O$, तथा **निकेल क्लोराइड**, $NiCl_2 . 6H_2O$ हरे रंग के होते हैं। निकेल आयन युक्त किसी विलयन में क्षार मिलाने से **निकेल (II) हाइड्रोक्साइड** का सेब हरित अवक्षेप प्राप्त होता है। जब इसे गरम किया जाता है तो अविलेय हरे पदार्थ के रूप में **निकेल (II) आक्साइड**, NiO, प्राप्त होता है। निकेल (II) हाइड्रोक्साइड ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड में विलेय है और $Ni(NH_3)_4(H_2O)_2^{++}$ तथा $Ni(NH_3)_6^{++}$ जैसे ऐमोनिया संकर बनाता है।

क्षारीय विलयन में निकेल (II) हाइड्रोक्साइड को जलयोजित **निकेल (IV) आक्साइड**, $NiO_2 . xH_2O$ में आक्सीकृत किया जा सकता है। यह अभिक्रिया **एडिसन के संचायक सेल** में काम आती है। $NiO_2 . xH_2O$ तथा धात्विक लोह से लेपित पट्टिकायें इस सेल के इलेक्ट्रोड हैं जो सेल के निरावेशन के उपरान्त क्रमशः निकेल (II) हाइड्रोक्साइड तथा फेरस हाइड्रोक्साइड में परिवर्तित हो जाते हैं। इस सेल में सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन विद्युत्‌अपघट्य के रूप में रहता है।

27–7 प्लैटिनम धातुयें

लोह, कोबाल्ट तथा निकेल के सगोत्री रुथेनियम, रोडियम, पलैडियम, ऑस्मियम, इरिडियम तथा प्लैटिनम नामक **प्लैटिनम धातुयें** हैं। इन तत्वों के कतिपय गुणधर्म सारणी 27.3 में दिये गये हैं।

सारणी 27–3

प्लैटिनम धातुओं के कतिपय भौतिक गुणधर्म

	परमाणु संख्या	परमाणु भार	घनत्व ग्रा०/सेमी०³	गलनांक से०
Ru	44	101.1	12.36	2,450°
Rh	45	102.91	12.48	1,985°
Pd	46	106.4	12.09	1,555°
Os	76	190.2	22.69	2,700°
Ir	77	192.2	22.82	2,440°
Pt	78	195.09	21.60	1,755°

प्लैटिनम धातुयें उत्तम धातुय हैं जो रासायनिकतः अक्रियाशील होती हैं और प्रकृति में प्राकृत मिश्रधातुओं के रूप में पायी जाती हैं जिनमें प्लैटिनम ही प्रमुखतः वर्तमान रहता है।

रुथेनियम तथा **ऑस्मियम** लोह-धूसर धातुयें हैं जबकि अन्य चार तत्व अधिक श्वेत रंग के होते हैं। रुथेनियम को RuO_2 में और यहाँ तक कि अष्टसंयोजी यौगिक $Ru\ O_4$ में आक्सीकृत किया जा सकता है। ऑस्मियम आक्सिजन के साथ संयोग करके ऑस्मियम टेट्रॉक्साइड अथवा 'आस्मिक अम्ल', OsO_4, बनाता है जो एक श्वेत क्रिस्टलीय पदार्थ है जिसका गलनांक 40^0 से० तथा क्वथनांक लगभग 100^0 से० है। ऑस्मियम टेट्रॉक्साइड में क्लोरीन जैसी उत्तेजक गंध होती है। यह अत्यन्त विषैला पदार्थ है। इसका उपयोग जलीय विलयन औतिकी (पौदों एवं पशुओं के ऊतकों के अध्ययन) में होता है। यह कार्बनिक पदार्थ द्वारा धात्विक ऑस्मियम में अपचित होकर ऊतकों को रंजित कर देता है और किसी पदार्थ को बिना अस्त-व्यस्त किये कठोर कर देता है।

रुथेनियम और आस्मियम विभिन्न आक्सीकरण दशा वाले यौगिक बनाते हैं, यथा $RuCl_3$, K_3RuO_4, Os_2O_3, $OsCl_4$ तथा K_2OsO_4 ।

रोडियम तथा **इरिडियम** अत्यन्त अक्रियाशील धातुयें हैं जो ऐक्वारेजिया (नाइट्रिक अम्ल तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का मिश्रण) द्वारा अभिकृत नहीं होतीं। इरिडियम को प्लैटिनम के साथ मिश्रित करके एक अत्यन्त कठोर मिश्रधातु प्राप्त की जाती है जिसे सुनहली कलमों के अग्रविन्दुओं, शल्य चिकित्सा के औजारों तथा वैज्ञानिक उपकरणों में प्रयुक्त किया जाता है। इनके प्रतिनिधि यौगिक Rh_2O_3, K_3RhCl_6, Ir_2O_3, K_3IrCl_6 तथा K_2IrCl_6 हैं।

प्लैटिनम धातुओं में से **पैलैडियम** ही केवल ऐसी है जिस पर नाइट्रिक अम्ल का प्रभाव होता है। धात्विक पैलैडियम में हाइड्रोजन अवशोषित करने की असाधारण क्षमता होती है। 1000^0 से० पर यह इतनी हाइड्रोजन अवशोषित कर लेता है कि यह $PdH_{0\cdot6}$ सूत्र के संगत हो जाता है।

पैलैडियम के मुख्य यौगिक क्लोरोपैलैडस अम्ल, H_2PdCl_4, तथा क्लोरोपैलैडिक अम्ल, H_2PdCl_6 के लवण हैं। क्लोरोपैलैडाइट आयन, $PdCl_4^{--}$ तलीय आयन है जिसमें पैलैडियम परमाणु के चारों ओर एक वर्ग के कोनों पर क्लोरीन के चार समतलीय परमाणु व्यवस्थित होते हैं। क्लोरोपैलडेट आयन, $PdCl_6^{--}$, एक अष्टफलकीय सहसंयोजक संकर आयन है।

पैलैडियम तथा प्लैटिनम धातुओं में से **प्लैटिनम** सर्वाधिक महत्वपूर्ण है। यह धूसरित-श्वेत रंग का होता है और तन्य है। लाल उष्णता पर इसे संधानित किया जा सकता है और आक्सि-हाइड्रोजन ज्वाला में इसे पिघलाया जा सकता है। अत्यन्त अल्प रासायनिक सक्रियता के ही कारण यह वैद्युत उपकरणों के रूप में तथा मूषाओं एवं प्रयोगशाला में काम आने वाले अन्य उपकरणों में प्रयुक्त किया जाता है। प्लैटिनम पर क्लोरीन का आक्रमण होता है और वह नाइट्रिक तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्लों के मिश्रण में विलयित हो जाता है। यह संगलित क्षारों के साथ, यथा पोटैसियम हाइड्रोक्साइड के साथ भी अभिक्रिया करता है किन्तु क्षारीय कार्बोनेटों के साथ अभिक्रिया नहीं करता।

प्लैटिनम के मुख्य यौगिक क्लोरोप्लैटिनस अम्ल, H_2PtCl_4, तथा क्लोरोप्लैटिनिक अम्ल, H_2PtCl_6, के लवण हैं। संरचना में ये लवण संगत पैलैडियम लवणों के समान हैं। पैलैडियम तथा प्लैटिनम दोनों अनेक अन्य सहसंयोजक संकर निर्मित करते हैं, यथा प्लैटिनम (II) ऐमोनिया संकर आयन, $Pt(NH_3)_4^{++}$ ।

ऐमोनियम क्लोरोप्लैटिनेट, $(NH_4)_2PtCl_6$, को खूब गरम करने से **प्लैटिनम स्पंज** नामक धात्विक प्लैटिनम का सूक्ष्मत: विभाजित रूप प्राप्त होता है। **प्लैटिनक कृष्ण** धात्विक प्लैटिनम का एक सूक्ष्म चूर्ण है जिसे क्लोरोप्लैटिनिक अम्ल में यशद (जिंक) डालकर तैयार किया जाता है। इन पदार्थों में अत्यन्त तीव्र उत्प्रेरकीय सक्रियता होती हैं और इन्हें व्यापारिक प्रक्रमों में उत्प्रेरकों के रूप में प्रयुक्त किया जाता है, यथा सल्फर डाइ आक्साइड को सल्फर ट्राइ आक्साइड में आक्सीकृत करने में। धातु-पृष्ठ के सम्पर्क में आई गैसों के साथ तीव्र रासायनिक संयोजन के कारण उत्पन्न ऊर्जा के फलस्वरूप प्रदीपक गैस तथा वायु अथवा हाइड्रोजन एवं वायु के मिश्रण प्लैटिनम कृष्ण द्वारा प्रज्वलित हो उठते हैं।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

लोह, कोबाल्ट तथा निकेल के भौतिक गुणधर्म एवं उनकी आक्सीकरण दशायें।

हेमैटाइट, मैगनेटाइट, सीडेराइट, लिमोनाइट, पाइराइट। लोह का धातुकर्म—वात भट्टी, मल, शुण्डिका, स्टोव (चूल्हा), कच्चा लोह, श्वेत ढलवाँ लोह, सीमेंटाइट, धूसर ढलवाँ लोह, फेराइट, धातवर्ध्य ढलवाँ लोह, पिटा लोह। मृदु इस्पात, मध्यम इस्पात, उच्च कार्बन इस्पात। खुली भट्टी विधि, बेसेमर विधि। अम्लीय अस्तर, क्षारीय अस्तर। इस्पात का कठोरीकरण एवं मृदुकरण। मार्टेन्जाइट, पर्लाइट, यूटेक्टाइड इस्पात, हाइपोयूटेक्टाइड इस्पात, हाइपर यूटेक्टाइड इस्पात। तलकठोरीकरण। मिश्र इस्पात।

लोह के रासायनिक गुणधर्म। निष्क्रियता। फेरस यौगिक—फेरस, सल्फेट, फेरस ऐमोनियम सल्फेट, फेरस क्लोराइड, फेरस हाइड्रोक्साइड, फेरस सल्फाइड, फेरस कार्बोनेट। फेरिक यौगिक—फेरिक नाइट्रेट, फेरिक सल्फेट, फेरिक फिटकिरी, फेरिक क्लोराइड, फेरिक हाइड्रोक्साइड, फेरिक आक्साइड (सिंदूर, बेनिसी लाली)। पोटैसियम फेरोसायनाइड, पोटैसियम फेरीसायनाइड, प्रुशन नील।

कोबाल्ट के गुणधर्म। उसके अयस्क स्माल्टाइट, कोबाल्टाइट। एलनिको तथा अन्य मिश्रधातुयें। कोबाल्ट क्लोराइड, कोबाल्ट आक्साइड, कोबाल्ट हाइड्रोक्साइड, पोटैसियम कोबाल्टीनाइट्राइट, पोटैसियम कोबाल्टीसायनाइड, कोबाल्ट काँच।

निकेल। निकेलाइट, मिलेराइट, पेंटलैंडाइड। निकेल का धातुकर्म। मांड विधि, निकेल कार्बोनिल। ऐमोनिकीय विलयन में से निकेल लेपन। निकेल सल्फेट, निकेल (II) हाइड्रोक्साइड, निकेल क्लोराइड, निकेल (II) आक्साइड। निकेल (IV) आक्साइड। एडिसन का संचायक सेल।

पैलैडियम धातुओं के एवं प्लैटिनम के गुणधर्म। रुथेनियम, ऑस्मियम, रोडियम, इरिडियम, पैलैडियम। ऑस्मियम टेट्रॉक्साइड। क्लोरोपैलैडस अम्ल, क्लोरोपैलैडिक अम्ल, क्लोरोप्लैटिनस अम्ल, क्लोरोप्लैटिनिक अम्ल। प्लैटिनम स्पंज, प्लैटिनम कृष्ण। पैलैडियम तथा प्लैटिनम धातुओं के उपयोग।

अभ्यास

27.1 **लोह, कोबाल्ट तथा निकेल की ज्ञात आक्सीकरण दशाओं की सूची बनाइये और प्रत्येक दशा के लिये, यदि उपस्थित हों, तो मुक्त आयन, संकर आयन तथा ठोस यौगिक के नाम लिखिये।**

27.2 मुक्त कोबाल्ट(III) आयन, Co^{+++}, के स्थायित्व की तुलना कोबाल्टीसायनाइड आयन, $Co(CN)_6^{---}$, से कीजिये और इलेक्ट्रानीय संरचना के प्रकाश में व्याख्या कीजिए।

27.3 जब फेरस सल्फेट विलयन में वायु बुदबदाई जाती है तो अम्लता में क्या परिवर्तन होता है ? समीकरण लिखिये।

27.4 हेमैटाइट, मैगनेटाइट तथा सीडेराइट में लोह की आक्सीकरण दशायें क्या हैं ?

27.5 हेमैटाइट को ढलवाँ लोहे में रूपान्तरित करने में कौन सी रासायनिक अभिक्रियायें होती हैं ?

27.6 सीमेंटाइट में कार्बन का प्रतिशतत्व परिकलित कीजिये।

27.7 इस्पात और ढलवाँ लोह सम्बन्धी ज्ञान के आधार पर आप निम्न रासायनिक अभिक्रिया की साम्यावस्था के सम्बन्ध में क्या बता सकते हैं ?

$$3Fe + C \rightleftharpoons Fe_3C$$

27.8 खुली भट्टी विधि द्वारा इस्पात के निर्माण में कौन सी रासायनिक अभिक्रियायें होती हैं ? और बेसेमर विधि में ?

27.9 निष्कलंकी इस्पात का संघटन क्या है ?

27.10 उस परमैंगनेट विलयन की नार्मलता बताइये जिसके द्वारा 0.400 ग्रा० $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ के अनुमापन में 48 मिली० प्रयुक्त होता है ?

27.11 निम्न रासायनिक अभिक्रिया मुख्यतः किस दिशा में अग्रसर होगी ?

$$Cu + Fe^{++} \rightleftharpoons Fe + Cu^{++}$$

27.12 आपके मतानुसार सीडेराइट तथा कार्बोनेटीकृत जल के मध्य कौन सी रासायनिक अभिक्रिया घटित होती है ?

27.13 यह बताइये कि फेरिक नाइट्रेट के जलीय विलयन का निम्नतर पी-एच होगा अथवा फेरिक क्लोराइड के जलीय विलयन का ?

27.14 $Fe(CN)_6^{---}$ के कौन से यौगिक प्रगाढ़ रंगीन होंगे ?

27.15 धात्विक कोबाल्ट तैयार करने का रासायनिक समीकरण लिखिये। जिस विधि से लोह का व्यापारिक उत्पादन किया जाता है उसी विधि से कोबाल्ट क्यों नहीं तैयार किया जाता ?

27.16 कोबाल्ट तथा निकेल में से प्रत्येक के एक एक अयस्क के नाम तथा उनके सूत्र लिखिये।

27.17 जब द्विधनात्मक निकेल, कोबाल्ट तथा लोह के अम्लीय विलयनों को जलीय ऐमोनिया से अभिकृत किया जाता है तो कौन सी रासायनिक अभिक्रियायें घटित होती हैं ?

27.18 पैलैडियम तथा प्लैटिनम की मुख्य-मुख्य आक्सीकरण दशाओं के यौगिकों के नाम बताइये।

27.19 गुणात्मक विश्लेषण में ऑस्मियम के पृथक्करण की एक सरल विधि ढूँढ़ निकालिये।

27.20 प्लैटिनम के सर्वाधिक महत्वपूर्ण गुणधर्म क्या-क्या हैं ?

27.21 पाइराइट को फेरस सल्फेट में रूपान्तरित करने की विधि ढूँढ़ निकालिये और रासायनिक अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिये।

27.22 निम्न यौगिकों के सूत्र लिखिये :

फेरस क्लोराइड	फेरस सल्फेट	फेरस नाइट्रेट
प्रुशन नील	लोह फिटकिरी	पोटैसियम-फेरोसायनाइड
पोटैसियम-क्लोरोप्लैटिनेट	पोटैसियम-क्लोरोपैलैडाइड	निकेल-हाइड्रोक्साइड
ऑस्मियम टैट्राक्साइड	निकेल आक्साइड	पोटैसियम कोबाल्टी-नाइट्राइट ।

27.23 निकेल कार्बोनिल का इलेक्ट्रानीय संरचनात्मक सूत्र लिखिये और क्रिप्टान की संरचना के संदर्भ में निकेल परमाणुओं के चारों ओर इलेक्ट्रानों की व्यवस्था की विवेचना कीजिये। लोह से $Fe(CO)_5$ कार्बोनिल बनता है और क्रोमियम से $Cr(CO)_6$ नामक कार्बोनिल। इन पदार्थों की इलेक्ट्रानीय संरचना की विवेचना कीजिये।

27.24 भट्ठियों एवं परिवर्तकों में अम्लीय अस्तरों एवं क्षारीय अस्तरों के बनाने में किन-किन पदार्थों का प्रयोग किया जाता है ? अम्लीय अस्तरों एवं क्षारीय अस्तरों का चुनाव किन बातों पर निर्भर करता है ?

२८

ताम्र, यशद (जिंक) तथा गैलियम एवं उनके सगोत्री

पिछले अध्याय में हमने संक्रमण धातुओं के रसायन की विवेचना लोह, कोबाल्ट, निकेल तथा उनके सगोत्री, पैलैडियम एवं प्लैटिनम धातुओं पर विचार करते हुये प्रारम्भ की थी। अब हम उन तत्वों का रसायन प्रारम्भ करेंगे, जो आवर्त सारणी में इन तत्वों के दाहिनी ओर स्थित हैं।

ताम्र, रजत तथा स्वर्ण—ये तीनों धातुयें आवर्त सारणी के Ib समूह का निर्माण करती हैं। ये सभी धातुयें क्षारीय धातुओं की ही भांति +1 आक्सीकरण दशा प्रदर्शित करने वाले यौगिक बनाती हैं। किन्तु इसके अतिरिक्त क्षारीय धातुओं और इनके गुणधर्मों में बहुत कम साम्य पाया जाता है। क्षारीय धातुयें अत्यन्त नरम एवं हल्की तथा रासायनिक रूप से अत्यन्त सक्रिय होती हैं, जबकि ताम्र समूह की धातुयें अधिक कठोर, भारी एवं इतनी अक्रिय होती हैं कि वे प्रकृति में मुक्त अवस्था में पायी जाती हैं और अपने यौगिकों के अपचयन द्वारा, कभी-कभी केवल गरम करके, सरलतापूर्वक प्राप्त की जा सकती हैं। यशद (जिंक), कैडमियम तथा पारद (समूह IIb) की धातुयें भी क्षारीय मृदा धातुओं (समूह II) से और गैलियम तथा इसके सहयोगी (समूह IIIb) तृतीय समूह के तत्वों से काफी भिन्न हैं।

इस अध्याय में रजत के यौगिकों की विवेचना करते समय फोटोग्राफी पर, जिसमें रंगीन फोटोग्राफी भी सम्मिलित है (अनुभाग 28.6), एक अनुभाग दे दिया गया है।

28-1 ताम्र, रजत एवं स्वर्ण की इलेक्ट्रानीय संरचनायें एवं आक्सीकरण दशायें

ताम्र, रजत तथा स्वर्ण एवं जिंक तथा गैलियम एवं इनके सगोत्रियों की भी इलेक्ट्रानीय संरचनायें सारणी 28.1 में दी गई हैं।

यह देखा जाता है कि ताम्र में M कोश के $4S$ आर्बिटल में एक बाह्य इलेक्ट्रान है, जिक में $4S$ आर्बिटल में दो बाह्य इलेक्ट्रान हैं और गैलियम में तीन बाह्य इलेक्ट्रान हैं जिनमें से दो तो $4S$ आर्बिटल में है और एक $4p$ आर्बिटल में। इन तत्वों के सगोत्रियों में भी बाह्यतम कोश में एक, दो या तीन इलेक्ट्रान होते हैं। प्रत्येक दशा में बाह्यतम कोश के पहले वाली कोश में 18 इलेक्ट्रान होते हैं। ताम्र, यशद तथा गैलियम में यह M कोश है; रजत, कैडमियम तथा इंडियम में यही N कोश है और, स्वर्ण, पारद तथा थैलियम में O कोश है। यह कोश **अठारह इलेक्ट्रान वाली कोश** कहलाती है।

बाह्यतम कोश में इलेक्ट्रान शिथिल ढंग से संलग्न रहते हैं और सरलतापूर्वक विलग किये जा सकते हैं। Cu^+, Zn^{++}, Ga^{+++} इत्यादि परिणामी आयनों में 18 इलेक्ट्रानों का बाह्य कोश होता है जो **अठारह कोश** आयन कहलाते हैं। यदि ये तत्व अपने बाह्यतम इलेक्ट्रानों को खोकर अठारह कोश आयन बनाते हैं अथवा अन्य परमाणुओं के साथ बाह्यतम इलेक्ट्रानों को सहचरित करते हैं तो ताम्र, रजत तथा स्वर्ण के लिये $+1$ परिणामी आक्सीकरण दशा प्राप्त होती है; जिक, कैडमियम तथा पारद के लिये $+2$ तथा गैलियम, इंडियम एवं थैलियम के लिये $+3$।

सारणी 28–3

ताम्र, जिक तथा गैलियम एवं उनके सगोत्रियों की इलेक्ट्रानीय संरचनाय

Z	तत्व	K	L		M			N				O			P	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1								
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2								
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1							
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1				
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2				
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1			
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1

इन तत्वों की प्रमुख आक्सीकरण दशायें यही हैं, फिर भी कुछ अन्य महत्वपूर्ण आक्सीकरण दशायें हैं। क्यूप्रस आयन, Cu^+, अस्थायी है और अत्यन्त अविलेय यौगिकों के अतिरिक्त समस्त क्यूप्रस यौगिक सरलतापूर्वक आक्सीकृत हो जाते हैं। क्यूप्रिक आयन, Cu^{++}, (जलयोजित होकर $Cu(H_2O)_4^{++}$) कई ताम्र लवणों में वर्तमान रहता है और क्यूप्रिक यौगिक ही ताम्र के प्रमुख यौगिक हैं। क्यूप्रिक आयन में ताम्र परमाणु दो इलेक्ट्रान खो चुकता है जिससे M कोश में केवल 17 इलेक्ट्रान शेष रह जाते हैं। वास्तव में ताम्र में $3d$ इलेक्ट्रान तथा $4S$ इलेक्ट्रान ताम्र परमाणु द्वारा समान ऊर्जा से संलग्न होते हैं—आपने यह देखा होगा कि सारणी 28.1 में दी गई ताम्र की संरचना चित्र 5.6 में दिये गये ऊर्जा-स्तर आरेख से विभिन्न है क्योंकि आरेख में ताम्र के $4S$ में दो इलेक्ट्रान और $3d$ में केवल नौ इलेक्ट्रान प्रदर्शित हैं।

एक-धनात्मक रजत आयन, Ag^{+} स्थायी होता है और कई लवण बनाता है। ऐसे यौगिक भी बनाये गये हैं जिनमें द्विधनात्मक एवं त्रिधनात्मक रजत वर्तमान हो, किन्तु उनकी संख्या कम है। ये यौगिक अत्यन्त प्रबल आक्सीकारक हैं। रजत द्वारा प्रदर्शित $+1$ की स्थायी आक्सीकरण दशा सारणी 28.1 में दिये गये इस तत्व की इलेक्ट्रानीय संरचना के अनुरूप है। Ag^{+} आयन एक अठारह कोश आयन है।

स्वर्ण (I) आयन, Au^{+}, तथा स्वर्ण III आयन, Au^{+++} जलीय विलयन में अस्थायी हैं। स्वर्ण (I) के स्थायी यौगिकों तथा स्वर्ण (III) के स्थायी यौगिकों में सहसंयोजक बंध होते हैं, जिस प्रकार कि $AuCl_2^-$ तथा $AuCl_4^-$ संकर आयनों में।

जिंक तथा कैडमियम का रसायन विशेष रूप से सरल है क्योंकि ये तत्व ऐसे यौगिक बनाते हैं जिनमें केवल $+2$ आक्सीकरण दशा प्रदर्शित होती है। यह आक्सीकरण दशा सारणी 28.1 में प्रदर्शित इलेक्ट्रानीय संरचना से घनिष्टतापूर्वक सम्बन्धित है और यह दो बाह्यतम इलेक्ट्रानों की क्षति अथवा सहचरण को प्रदर्शित करती है। Zn^{++} तथा Cd^{++} आयन अठारह कोश आयन हैं।

पारद भी $+2$ आक्सीकरण दशा प्रदर्शित करने वाले यौगिक (मरक्यूरिक यौगिक) बनाता है। मरक्यूरिक आयन, Hg^{++}, एक अठारह-कोश आयन है। इसके अतिरिक्त, पारद मरक्यूरस यौगिकों की भी एक श्रेणी निर्मित करता है जिसमें आक्सीकरण दशा $+1$ होती है। मरक्यूरस यौगिकों की इलेक्ट्रानीय संरचना अनुभाग 28.10 में विवेचित है।

28-2 ताम्र, रजत तथा स्वर्ण के गुणधर्म

ताम्र, रजत तथा स्वर्ण के धातु कर्म की विवेचना अध्याय 26 में की जा चुकी है।

ताम्र एक साधारणतया उच्च गलनांक (सारणी 28.2) वाली लाल चर्मिल धातु है। शुद्ध होने पर यह ऊष्मा एवं विद्युत् का श्रेष्ठतम चालक होता है और वैद्युतचालक के रूप में इसका अत्यधिक प्रयोग होता है। गरम किया गया विशुद्ध ताम्र नरम होता है और उसे तार के रूप में खींचा जा सकता है अथवा हथौडे से पीटकर उसे कोई भी आकार प्रदान किया जा सकता है। इस 'ठंडे कार्य' (तार खींचने या पीटने) से धातु कड़ी पड़ जाती हैं, क्योंकि क्रिस्टल कण अति सूक्ष्मतर कणों में टूट जाते हैं। इससे कण-सी मायें विरूपण क्रिया में हस्तक्षेप करने लगती हैं और इस प्रकार से धातु शक्तिशाली बन जाती है। इस प्रकार से कठोरीकृत धातु को गरम करके (ऐनीलीकरण द्वारा) उसे नरम बनाया जा सकता है जिससे कण परस्पर सम्मिलित होकर बड़े कण बनाते हैं।

ताम्र की अपेक्षा रजत अधिक सघन, नरम, श्वेत धातु है जिसका गलनांक निम्नतर होता है। यह सिक्का बनाने, आभूषणों तथा मेज पर व्यवहृत सामग्री के लिए तथा दाँतों के भरने के लिये प्रयुक्त होती है।

स्वर्ण एक नरम, अधिक सघन धातु है जिसका प्रयोग आभूषणों, सिक्का बनाने, दन्त कर्म तथा वैज्ञानिक एवं प्राविधिक उपकरणों में होता है। परावर्तित प्रकाश में स्वर्ण चमकीले-पीले रंग का दिखता है। इसकी अत्यन्त पतली पत्तियाँ नीली या हरी होती हैं। इसका सुन्दर रंग तथा सुघर कांति ये दोनों ही इसके अक्रियत्व के कारण वायुमण्डल में खुला रखने पर भी प्रभावित नहीं होते। और इसी कारण से अलंकरण-कार्यों में इसका व्यवहार

होता है। समस्त धातुओं में स्वर्ण सर्वाधिक घातवर्ध्य तथा सर्वाधिक तन्य है, इसे हथौड़े से ऐसी पतली पत्तियों में पीटा जा सकता है जिनकी मोटाई $\frac{1}{100,000}$ सेमी० मात्र हो तथा $\frac{1}{5000}$ सेमी० व्यास की तारें खींचकर बनाई जा सकती हैं।

ताम्र, रजत तथा स्वर्ण की मिश्रधातुयें : संक्रमण धातुओं का सर्वाधिक व्यवहार मिश्र-धातुओं में होता है। ये मिश्रधातुयें निर्मायक प्राथमिक धातुओं की अपेक्षा कहीं अधिक शक्तिशाली, कठोर एवं चर्मल होती हैं। ताम्र तथा यशद की मिश्रधातुयें **पीतल** कहलाती हैं, ताम्र तथा वंग की मिश्रधातुयें **कांस्य** तथा ताम्र और ऐल्यूमिनियम की मिश्रधातुयें **ऐल्यूमिनियम कांस्य** कहलाती हैं। अन्य उपयोगी मिश्रधातुओं में भी ताम्र एक रचक के रूप में रहता है, यथा बेरीलियम ताम्र, सिक्के की रजत तथा सिक्के के स्वर्ण में।

सारणी 28–2

ताम्र, रजत तथा स्वर्ण के कतिपय भौतिक गुणधर्म

	परमाणु संख्या	परमाणु भार	घनत्व ग्रा०/सेमी०^3	गलनांक से०	क्वथनांक से०	धात्विक त्रिज्या Å	रंग
ताम्र	29	63.54	8.97	1,083°	2,310°	1.28	लाल
रजत	47	107.880	10.54	960°	1,9605°	1.44	श्वेत
स्वर्ण	79	197.0	19.42	1,063°	2,600°	1.44	पीत

संयुक्त राज्य अमेरिका में सिक्के के रजत में 90% रजत तथा 10% ताम्र होता है। संयुक्त राज्य अमेरिका में **स्टर्लिंग रजत** का भी यही संघटन होता है। ब्रिटिश स्टर्लिंग रजत में 92.5% रजत तथा 7.5% ताम्र होता है।

प्रायः स्वर्ण को ताम्र, रजत, पैलैडियम अथवा अन्य धातुओं के साथ धातुमिश्रित कर दिया जाता है। इन मिश्रधातुओं में स्वर्ण की मात्रा को सामान्यतः **कैरट** के द्वारा वर्णित किया जाता है जिससे मिश्रधातु के 24 अंशों में स्वर्ण के अंशों की संख्या व्यक्त होती है। विशुद्ध स्वर्ण 24 कैरट का होता है। अमरीकी सिक्के में प्रयुक्त स्वर्ण 21.6 कैरट तथा ब्रिटिश सिक्के का स्वर्ण 22 कैरट का होता है। आभूषणों में प्रयुक्त **श्वेत स्वर्ण** सामान्यतः स्वर्ण और निकेल का श्वेत मिश्रधातु होता है।

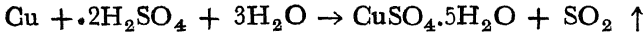
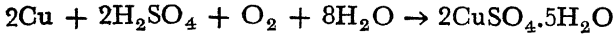
28–3 ताम्र के यौगिक

क्यूप्रिक यौगिक : जलयोजित **क्यूप्रिक आयन**, $Cu(H_2O)_4^{++}$, एक हल्के नीले रंग का आयन है जो क्यूप्रिक लवणों के जलीय विलयनों तथा कतिपय जलयोजित क्रिस्टलों में वर्तमान रहता है। सबसे महत्वपूर्ण क्यूप्रिक लवण **ताम्र सल्फेट** है जो नीले क्रिस्टल, $CuSO_4.5H_2O$, बनाता है। ताम्र धातु तनु अम्लों में से हाइड्रोजन आयन विस्थापित करने में पर्याप्त सक्रिय नहीं होती (विद्युत्-वाहक बल श्रेणी में यह हाइड्रोजन के नीचे है, अध्याय 12) और जब तक कोई आक्सीकारक वर्तमान नहीं होता, यह अम्लों में विलयित भी नहीं होती। फिर भी गरम सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल स्वयमेव एक आक्सीकारक है और इस धातु

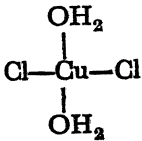
को विलयित कर सकता है। तनु सल्फ्यूरिक अम्ल भी वायु की उपस्थिति में इसे मन्द गति से विलयित कर सकता है :

$$Cu + 2H_2SO_4 + 3H_2O \rightarrow CuSO_4.5H_2O + SO_2 \uparrow$$

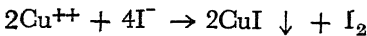
अथवा

$$2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 + 8H_2O \rightarrow 2CuSO_4.5H_2O$$

ताम्र सल्फेट के सामान्य नाम **तूतिया** तथा **नीला-थोथा** हैं और यह ताम्र-लेपन में, कैलिको छपाई, विद्युत् सेलों तथा ताम्र के अन्य यौगिकों के उत्पादन में काम आते हैं।

क्यूप्रिक क्लोराइड, $CuCl_2$, को तत्वों के प्रत्यक्ष संयोग द्वारा पीले क्रिस्टलों के रूप में तैयार किया जा सकता है। जलयोजित लवण, $CuCl_2.2H_2O$, नीले हरे रंग का होता है और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में इसका विलयन हरा होता है। इस लवण का नीला हरा रंग

```
      OH2
       |
  Cl—Cu—Cl
       |
      OH2
```

संकर के अस्तित्व के कारण होता है जिसमें क्लोरीन परमाणु ताम्र परमाणु से सीधे बन्धित रहते हैं। हरे विलयन में $CuCl_3(H_2O)^-$ तथा $CuCl_4^{--}$ आयन होते हैं। ये सभी आयन समतलीय होते हैं और चारों संलग्न समूहों के द्वारा निर्मित वर्ग के केन्द्र में एक ताम्र परमाणु स्थित होता है। ताम्र के अन्य संकरों द्वारा भी समतलीय विन्यास प्रदर्शित होता है, जिनमें गहरा-नीला ऐमोनिया संकर $Cu(NH_3)_4^{++}$ भी सम्मिलित है।

क्यूप्रिक ब्रोमाइड, $CuBr_2$, एक कृष्ण ठोस है जो ताम्र तथा ब्रोमीन की अभिक्रिया द्वारा अथवा हाइड्रोब्रोमिक अम्ल में क्यूप्रिक आक्साइड, CuO, के विलयनीकरण द्वारा प्राप्त किया जाता है। रोचक बात तो यह है कि क्यूप्रिक आयोडाइड, CuI_2, का अस्तित्व ही नहीं है। जब क्यूप्रिक आयन युक्त विलयन को किसी आयोडाइड विलयन में मिलाया जाता है तो क्यूप्रस आयोडाइड, CuI, के अवक्षेपण के साथ साथ एक आक्सी-अपचयन अभिक्रिया घटित होती है।

$$2Cu^{++} + 4I^- \rightarrow 2CuI \downarrow + I_2$$

यह अभिक्रिया क्यूप्रस आयोडाइड के असाधारण स्थायित्व के ही कारण सम्पन्न होती है। इसकी विवेचना अगले अनुभाग में दी गई है। यह अभिक्रिया ताम्र की मात्रात्मक विश्लेषण विधि में प्रयुक्त की जाती है जिसमें उन्मुक्त आयोडीन का निश्चयन सोडियम थायोसल्फेट विलयन द्वारा अनुमापित करके किया जाता है।

जब क्यूप्रिक विलयन में कोई क्षारीय हाइड्रोक्साइड अथवा ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड मिलाया जाता है तो क्यूप्रिक हाइड्रोक्साइड, $Cu(OH)_2$, का पीत-नील जिलेटिनी अवक्षेप बनता है। यह अधिक ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड में सरलता से विलयित होकर गहरे नीले रंग का $Cu(NH_3)_2^{++}$ संकर बनाता है (अध्याय 22)। क्यूप्रिक हाइड्रोक्साइड कुछ-कुछ उभयधर्मी होता है और अत्यन्त सान्द्र क्षार में $Cu(OH)_4^{--}$ बनाकर अल्प मात्रा में विलयित हो जाता है।

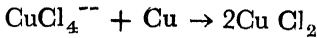
क्षारीय विलयन में टार्टरेट आयन, $C_4H_4O_6^{--}$, के साथ क्यूप्रिक आयन का जटिल कार्बनिक अपचायकों यथा कतिपय शर्कराओं के लिये परीक्षण-अभिकर्मक **(फेलिंग विलयन)** के रूप में प्रयुक्त होता है। यह संकर आयन, $Cu(C_4H_4O_6)_2^{--}$ आयनीकृत होकर Cu^{++} की अत्यल्प सान्द्रता प्रदान करता है जो $Cu(OH)_2$ के अवक्षेप बनाने के लिये पर्याप्त नहीं होता। कार्बनिक अपचायक ताम्र को एकधनात्मक दशा में अपचित कर देते हैं और फिर क्यूप्रस आक्साइड, Cu_2O, का ईंटिया-लाल अवक्षेप निर्मित करते हैं। बहुमूत्र निदान में मूत्र में शर्करा की परीक्षा करने के लिये इस अभिकर्मक का प्रयोग किया जाता है।

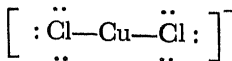
क्यूप्रस यौगिक : जलीय विलयन में क्यूप्रस आयन, Cu^+, इतना अस्थायी होता है कि यह स्वतः आक्सी-अपचयन द्वारा ताम्र तथा क्यूप्रिक आयन में परिवर्तित हो जाता है :

$$2Cu^+ \rightarrow Cu \downarrow Cu^{++}$$

आक्सिजन अम्लों के क्यूप्रस लवणों की संख्या बहुत कम है। स्थायी क्यूप्रस यौगिक या तो सहसंयोजक बन्ध वाले अविलेय क्रिस्टल हैं अथवा सहसंयोजक संकर।

जब सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में बने क्यूप्रिक क्लोराइड विलयन में ताम्र डाला जाता है तो अभिक्रिया होने लगती है जिसके फलस्वरूप रंगविहीन विलयन प्राप्त होता है जिसमें क्यूप्रस क्लोराइड के संकर आयन, यथा $CuCl_2^-$ वर्तमान रहते हैं :

$$CuCl_4^{--} + Cu \rightarrow 2Cu\,Cl_2$$

इस संकर आयन में दो सहसंयोजक बन्ध होते हैं। इसकी इलेक्ट्रानीय संरचना इस प्रकार है :

$$\left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\text{—Cu—}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \right]^-$$

अन्य क्यूप्रस संकर, जैसे कि $CuCl_3^{--}$ तथा $CuCl_4^{--}$ भी बनते हैं।

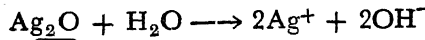
यदि जल द्वारा विलयन का तनूकरण किया जाता है तो **क्यूप्रस क्लोराइड,** CuCl, का रंगविहीन अवक्षेप प्राप्त होता है। इस अवक्षेप में भी क्लोराइड आयन के बाह्य इलेक्ट्रानों के साथ सहसंयोजक बन्ध बनते हैं—प्रत्येक ताम्र परमाणु चार पड़ोसी क्लोरीन परमाणुओं से बँधा होता है और प्रत्येक क्लोरीन परमाणु अपने चार पड़ोसी ताम्र परमाणुओं से। यह संरचना हीरे की संरचना से बहुत कुछ मिलती-जुलती है जिसमें एकान्तर कार्बन परमाणु ताम्र तथा क्लोरीन द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं (चित्र 7.2)।

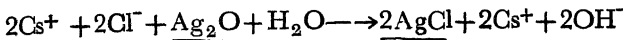
क्यूप्रस ब्रोमाइड, CuBr, तथा **क्यूप्रस आयोडाइड,** CuI, भी रंगविहीन अविलेय पदार्थ हैं। क्यूप्रस आयोडाइड में ताम्र तथा आयोडीन के मध्य के सहसंयोजक बन्ध इतने प्रबल होते हैं कि इसकी तुलना में क्यूप्रिक आयोडाइड अस्थायी होता है जिसका उल्लेख ऊपर किया जा चुका है।

अन्य स्थायी क्यूप्रस यौगिक अविलेय पदार्थ के रूप में पाये जाते हैं, यथा, क्यूप्रस आक्साइड, Cu_2O (लाल); क्यूप्रस सल्फाइड, Cu_2S (कृष्ण), क्यूप्रस सायनाइड CuCN (श्वेत) तथा क्यूप्रस थायोसायनेट, Cu SCN (श्वेत)।

28-4 रजत के यौगिक

सिलवर नाइट्रेट विलयन में सोडियम हाइड्रोक्साइड डालने से **सिलवर आक्साइड,** Ag_2O, एक गहरे भूरे अवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है। यह कुछ-कुछ विलेय है और सिलवर हाइड्रोक्साइड का तनु क्षारीय विलयन उत्पन्न करता है :

$$\underline{Ag_2O} + H_2O \longrightarrow 2Ag^+ + 2OH^-$$

अकार्बनिक रसायन में सिलवर आक्साइड का उपयोग किसी विलेय क्लोराइड, ब्रोमाइड अथवा आयोडाइड को हाइड्रोक्साइड में परिवर्तित करने के लिये किया जाता है। उदाहरणार्थ, सीजियम क्लोराइड को सीजियम हाइड्रोक्साइड विलयन में परिवर्तित किया जा सकता है :

$$2Cs^+ + 2Cl^- + \underline{Ag_2O} + H_2O \longrightarrow \underline{2AgCl} + 2Cs^+ + 2OH^-$$

यह अभिक्रिया दाहिनी ओर अग्रसर होती है क्योंकि सिलवर क्लोराइड सिलवर आक्साइड की अपेक्षा बहुत कम विलेय है।

सिलवर हैलोजेनाइडों, AgF, AgCl, AgBr, तथा AgI को संगत हैलोजन अम्लों के विलयनों में सिलवर आक्साइड डालकर तैयार किया जाता है। सिलवर फ्लुओराइड जल में अत्यधिक विलेय है किन्तु अन्य हैलोजेनाइड प्राय: अविलेय हैं। जब आयनों को परस्पर मिलाया जाता है तो ये सिलवर क्लोराइड, ब्रोमाइड तथा आयोडाइड श्वेत थक्केदार अवक्षेपों के रूप में बनते हैं। ये क्रमश: श्वेत, पीताभ एवं पीले रंग के होते हैं और प्रकाश में खुला रखे जाने पर प्रकाश-रासायनिक अपघटन द्वारा धीरे-धीरे श्याम हो जाते हैं। सिलवर क्लो-राइड तथा ब्रोमाइड ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड में विलयित होकर **सिलवर ऐमोनिया संकर** $Ag(NH_3)_2^+$, (अध्याय 22) बनाते हैं किन्तु सिलवर आयोडाइड ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड में विलयित नहीं होता। ये अभिक्रियायें रजत आयन एवं हैलाइड आयनों के गुणात्मक परीक्षण में प्रयुक्त होती हैं।

रजत से निर्मित होनेवाले अन्य संकर आयनों, यथा सिलवर सायनाइड संकर, $Ag(CN)_2^-$, तथा सिलवर थायोसल्फेट संकर, $Ag(S_2O_3)_2^{---}$, का उल्लेख अध्याय 22 में किया जा चुका है।

सिलवर नाइट्रेट, $AgNO_3$, रंगविहीन विलेय लवण है जिसे रजत को नाइट्रिक अम्ल में विलयित करके तैयार किया जाता है। यह घावों को दागने के काम आता है। सिलवर नाइट्रेट सरलतापूर्वक कार्बनिक पदार्थ, यथा चर्म या वस्त्र द्वारा धात्विक रजत में अपचित हो जाता है इसीलिये इसे अमिट-स्याही बनाने के लिये काम में लाते हैं।

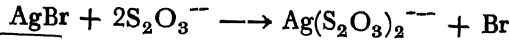
सिलवर आयन एक उत्कृष्ट रोगाणुरोधी है और रजत के अनेक यौगिक अपनी कृमिनाशी क्षमता के कारण ही ओषधि में प्रयुक्त होते हैं।

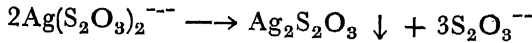
28-5 रजत का एक महत्वपूर्ण उपयोग—फोटोग्राफी

फोटोग्राफी फिल्म, सेल्यूलोस ऐसीटेट की चादर है जो जिलैटिन की पतली तह से लेपित होती है और जिसमें सिलवर ब्रोमाइड के सूक्ष्म कण आलम्बित होते हैं। जिलैटिन तथा सिलवर ब्रोमाइड की यह तह **फोटोग्राफीय पायस** कहलाती है। प्रत्येक सिलवर हैलोजेनाइड प्रकाश के प्रति संवेदनशील होता है जिससे उनका प्रकाश-रासायनिक अपघटन होता है। जिलैटिन में विद्यमान गंधक के कारण इस संवेदनशीलता में वृद्धि हो जाती है।

जब फिल्म को अल्प समय के लिये प्रकाश से अनुप्रभावित किया जाता है तो सिलवर ब्रोमाइड के कुछ कणों का अल्प मात्रा में अपघटन होता है जिससे कण के पृष्ठ पर सम्भवत: सिलवर सल्फाइड का सूक्ष्म कण बन जाता है। तब फिल्म को किसी कार्बनिक अपचायक के क्षारीय विलयन के उपचार द्वारा चित्र को उभारा जाता है। ऐसे विलयन को **व्यक्त-कारी** कहते हैं जिसके उदाहरण मेटाल या हाइड्रोक्विनोन है। इस उपचार द्वारा सुग्राहीकृत सिलवर ब्रोमाइड के कण धात्विक रजत में अपचित हो जाते हैं जबकि सुग्राहीकृत सिलवर ब्रोमाइड कण अपरिवर्तित रहते हैं। इस प्रक्रम द्वारा व्यक्तकृत फिल्म प्रकाश की उस प्रणाली को पुनरुत्पादित करती है जिससे वह अनुप्रभावित हुई थी। यह फिल्म **निगेटिव** कहलाती है क्योंकि इसमें वे स्थान सर्वाधिक काले दिखाई पड़ते हैं (सर्वाधिक रजत के कारण) जो सर्वाधिक प्रकाश से अनुप्रभावित हुये थे।

इसके पश्चात् अव्यक्त सिलवर हैलाइड कणों को एक स्थिरीकरण अवगाह से उपचारित करके विलग किया जाता है जिसमें थायोसल्फेट आयन, $S_2O_3^{--}$, (सोडियम थायोसल्फेट 'हाइपो' $Na_2S_2O_3$ से प्राप्त) होते हैं। इससे सिलवर थायोसल्फेट का एक विलेय संकर बन जाता है:

$$AgBr + 2S_2O_3^{--} \longrightarrow Ag(S_2O_3)_2^{---} + Br$$

इसके बाद स्थिरीकृत निगेटिव को धो लिया जाता है। यह ध्यान रखना चाहिए कि निगेटिव को काम में लाये गये स्थिरीकरण अवगाह से सीधे धावन जल में स्थानान्तरित न किया जाय, क्योंकि उसमें रजत संकर की प्रचुर मात्रा लगी रह सकती है जो पायस में अविलेय सिलवर थायोसल्फेट के रूप में अवक्षिप्त हो सकती है:

$$2Ag(S_2O_3)_2^{---} \longrightarrow Ag_2S_2O_3 \downarrow + 3S_2O_3^{--}$$

उपर्युत समीकरण मे दाहिनी ओर तीन आयन हैं और बाईं ओर केवल दो अत: तनूकरण से साम्यावस्था दाहिनी ओर विचलित होती है।

अध्यारोपित निगेटिव से होकर प्रविष्ट होने वाले प्रकाश के समक्ष सिलवर हैलाइड पायस से लेपित प्रिंट पत्र को रख करके और फिर चित्र को उभाड़ कर और अनुप्रभावित पत्र को स्थिर करके **पाजिटिव** प्रति तैयार की जा सकती है।

रजत को सिलवर सल्फाइड में परिवर्तित करके सीपिया छायाघन प्राप्त किये जाते हैं और रजत को स्वर्ण एवं प्लैटिनम द्वारा प्रतिस्थापित करके स्वर्ण एवं प्लैटिनम छायाघन प्राप्त किये जाते हैं।

फोटोग्राफी में रंग पुनरुत्पादन के लिये विशेषत: अन्य अनेक अत्यन्त रोचक रासायनिक प्रक्रम प्रयुक्त किये जाते हैं।

रंगीन फोटोग्राफी का रसायन : विभिन्न रंगों वाले प्रकाश की वैद्युत चुम्बकीय तरंगों के तरंग दैर्ध्य भिन्न-भिन्न होते हैं। दृश्य स्पेक्ट्रम में ये तरंगदैर्ध्य 4,000Å से कुछ कम से लेकर (बैंजनी रंग की) लगभग 8,000Å (लाल रंग की) तक विस्तीर्ण होते हैं। दृश्य क्षेत्र में रंगों का अनुक्रम चित्र 28.1 में ऊपर से दूसरे आरेख में दिखाया गया है।

दृश्य स्पेक्ट्रम बैद्युत चुम्बकीय तरंगों के सम्पूर्ण स्पेक्ट्रम का अत्यल्प अंश मात्र होता है। चित्र 28.1 में सबसे ऊपर अन्य अंश भी अंकित किये गये हैं। साधारण एक्स-किरणों का तरंगदैर्ध्य लगभग $1A^0$ होता है। गामा किरणों में इससे भी लघु तरंगदैर्ध्य 0.1,.0.01,.

001A° होते हैं। ये गामा किरणें रेडियोऐक्टिव अपघटनों के फलस्वरूप तथा ब्रह्माण्ड किरणों की क्रिया के द्वारा उत्पन्न होती हैं (अध्याय 32)। आँखों से अदृश्य पराबैंगनी क्षेत्र में प्रकाश का तरंग दैर्ध्य बैंगनी प्रकाश की अपेक्षा लघु होता है और अवरक्त क्षेत्र में लाल प्रकाश की अपेक्षा दीर्घ होता है। इसके अनन्तर लगभग 1 सेमी० का सूक्ष्म तरंग क्षेत्र आता है और फिर दीर्घतर रेडियो तरंगें आती हैं।

जब गैसो को तप्त किया जाता है अथवा उन्हें विद्युत् स्फुलिंग के गमन द्वारा उत्तेजित किया जाता है तो गैसों के परमाणु एवं अणु निश्चित तरंगदैर्ध्य का प्रकाश उत्सर्जित करते हैं। ऐसी दशाओं के अन्तर्गत एक परमाणु अथवा अणु द्वारा उत्सर्जित प्रकाश उसके **उत्सर्जन स्पेक्ट्रम** का निर्माण करता है। क्षारीय धातुओं, पारद, तथा निऑन के उत्सर्जन स्पेक्ट्रम चित्र 28.1 में दिखाये गये हैं। तत्वों के, विशेषतः धातुओं के, उत्सर्जन स्पेक्ट्रम उन्हें पहिचानने के लिये उपयोग में लाये जा सकते हैं और स्पेक्ट्रमलेखी रासायनिक विश्लेषण वैश्लेषिक रसायन की एक महत्वपूर्ण प्रविधि बन गई है। जब किसी पदार्थ में से होकर श्वेत प्रकाश (दृश्य क्षेत्र में समस्त तरंग दैर्ध्यों से युक्त प्रकाश) पार कर जाता है जो उस पदार्थ द्वारा निश्चित तरंग दैर्ध्य वाला प्रकाश अवशोषित किया जा सकता है। चित्र 28.1 में सौर स्पेक्ट्रम दिखाया गया है। इसमें सूर्य में वर्तमान अत्यन्त तप्त गैसों द्वारा उत्पन्न श्वेत प्रकाश की पृष्ठभूमि है जिस पर कुछ काली रेखायें अध्यारोपित हैं जो सूर्य के शीतलतर पृष्ठ संस्तरों में परमाणुओं द्वारा निश्चित तरंग दैर्ध्यों के अवशोषण के फलस्वरूप जनित हैं। यह देखा जाता है कि सोडियम परमाणुओं के उत्सर्जन-स्पेक्ट्रम में जो पीत-सोडियम रेखायें चटक रेखाओं के रूप में पाई जाती हैं वे सौर-स्पेक्ट्रम में काली रेखाओं के रूप में प्रदर्शित की गई हैं।

कभी-कभी विलयनों में तथा ठोस पदार्थों में वर्तमान अणु एवं संकर आयन प्रखर रेखा स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करते हैं किन्तु सामान्यतः वे चौड़े अवशोषण पट्ट ही प्रदर्शित करते हैं जिसका संकेत, परमैंगनेट आयन के लिये, चित्र 28.1 के निचले भाग में किया गया है। परमैंगनेट आयन में स्पेक्ट्रम के हरित क्षेत्र में प्रकाश अवशोषण की क्षमता होती है जिसके कारण नील बैंगनी प्रकाश तथा लाल प्रकाश इसके आरपार निकल जाता है। नील बैंगनी तथा लाल प्रकाश के समन्वय से मैजेण्टा (गुलाबी) रंग प्रकट होता है। फलतः हम यह कहते हैं कि परमैंगनेट आयन का रंग गुलाबी है।

दृश्य स्पेक्ट्रम में एक तरंगदैर्ध्य वाले प्रकाश को दूसरे तरंगदैर्ध्य वाले प्रकाश से पूर्णतः विभेद करने की सामर्थ्य मनुष्य की आँख में नहीं होती। किन्तु इसके बजाय यह तीन विभिन्न तरंगदैर्ध्य क्षेत्रों में भिन्न-भिन्न रीतियों से प्रभावित होती है। आँख द्वारा जितने भी रंग पहचाने जा सकते हैं वे तीन मूलभूत रंगों से बनाये जा सकते हैं। ये हैं—लाल हरित (जो आँख द्वारा पीले रंग की भाँति देखा जाता है) जो नील बैंगनी का पूरक है, नील-लाल या गुलाबी जो हरे का पूरक है, तथा नील-हरित या नील जो लाल का पूरक है। इस प्रकार के तीन **प्राथमिक रंगों** को रंगीन फोटोग्राफी की किसी भी विधि में प्रयुक्त करना चाहिए।

रंगीन फोटोग्राफी की एक महत्वपूर्ण आधुनिक विधि **कोडाक** अनुसन्धान प्रयोगशालाओं द्वारा विकसित **कोडाक्रोम विधि** है। इस विधि को चित्र 28.1 में चित्रांकित किया गया है। फिल्म में पायस की कई सतहें होती हैं जो सेल्यूलोस ऐसीटेट आधार पर अध्यारोपित होती हैं। फोटोग्राफीय पायस की सबसे ऊपरी सतह साधारण फोटोग्राफीय पायस की होती है जो नीले एवं बैंगनी प्रकाश के प्रति संवेदनशील होती है। फोटोग्राफीय पायस की दूसरी तह हरे के प्रति संवेदनशील पायस की बनी होती है। इसमें जो फोटोग्राफीय पायस होता है वह पहले से गुलाबी रंग के रंजक द्वारा उपचारित रहता है जो हरे प्रकाश को

अवशोषित करता है एवं सिलवर ब्रोमाइड कणों को सुग्राहीकृत करता है। इस प्रकार से यह पायस को हरे प्रकाश और नीले तथा बैंगनी प्रकाश के प्रति भी संवेदनशील बनाता है। तृतीय फोटोग्राफी पायस, अर्थात् लाल संवेदनशील पायस, एक नीले रंजक से उपचारित रहता है जो लाल प्रकाश को अवशोषित कर लेता है और पायस को लाल प्रकाश एवं नील तथा बैंगनी (किन्तु हरा नहीं) रंग के प्रति संवेदनशील बना देता है। प्रथम सतह एवं बीच की सतह के मध्य पीले फिल्टर (छन्ने) की एक तह होती है जिसमें पीला रंजक होता है जो अनुप्रभाव के समय नीले एवं बैंगनी प्रकाश को निचली तहों में प्रविष्ट होने से रोकती है। फलतः जब ऐसी फिल्म को प्रकाश द्वारा अनुप्रभावित किया जाता है तो नील संवेदनशील पायस नीले प्रकाश द्वारा अनुप्रभावित हो जाता है; बीच का पायस हरे प्रकाश द्वारा तथा नीचे का पायस लाल प्रकाश द्वारा अनुप्रभावित हो जाता है।

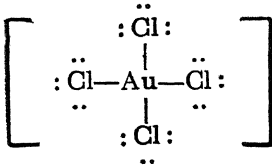
फिल्म में फोटोग्राफीय पायस की विभिन्न तहों का अनुप्रभाव आरेख के द्वारा चित्र 28.2 में प्रक्रम 1 के रूप में प्रदर्शित है।

कोडाक्रोम फिल्म के विकास में कई दशायें निहित हैं जो चित्र 28.2 में प्रक्रम 2 से 9 के रूप में प्रदर्शित हैं। सर्वप्रथम (प्रक्रम 2) अनुप्रभाव के पश्चात् कोडाक्रोम फिल्म को एक साधारण श्वेत एवं श्याम व्यक्तकारी द्वारा उभाड़ा जाता है, जो तीनों पायसों में रजत निगेटिब को उभाड़ देता है। तब जल में सिर्फ धो देने के पश्चात् (चित्र में नहीं दिखाया गया) फिल्म को श्याम से लाल रंग तक के प्रकाश में अनुप्रभावित किया जाता है जिससे लाल संवेदनशील पायस में पहले का अप्रभावित सिलवर ब्रोमाइड व्यक्तीकरण के योग्य बन जाता है (प्रक्रम 3)। इसके पश्चात् फिल्म एक विशिष्ट व्यक्तकारी में प्रविष्ट होती है, जिसे नील (स्यान) व्यक्तकारी तथा युग्मक कहते हैं (प्रक्रम 4)। रासायनिक पदार्थों के इस मिश्रण में यह शक्ति होती है कि वह अनुप्रभावित सिलवर ब्रोमाइड कणों के साथ ऐसी अन्तःक्रिया करे कि निचली सतह में नील (स्यान) रंजक निक्षेपित होता रहे और साथ ही सिलवर ब्रोमाइड कण धात्विक रजत में अपचित होते रहें। यह स्यान रंजक केवल उन्हीं क्षेत्रों में निक्षेपित होता है जिनमें सुग्राहीकृत सिलवर ब्रोमाइड कण वर्तमान रहते हैं। अगला प्रक्रम (प्रक्रम 5) निगेटिब के समक्ष से होकर नीले प्रकाश में अनुप्रभावित करने का होता है। यह नीला प्रकाश पीत-रंजक द्वारा अवशोषित हो जाता है जिसके कारण यह प्रथम पायस, अर्थात् नील-संवेदनशील पायस के पहले से अप्रभावित कणों को ही प्रभावित करता है। तब इस पायस को विशेष व्यक्तकारी (प्रक्रम 6) में जो एक पीत व्यक्तकारी एवं युग्म है, उभाड़ा जाता है जिससे इन सद्यः अनुप्रभावित कणों के पार्श्व में एक पीला रंजक निक्षेपित हो जाता है। इसके बाद मध्यवर्ती पायस के अव्यक्त सिलवर ब्रोमाइड कणों को सुग्राहीकृत करने के लिये फिल्म को श्वेत प्रकाश में अनुप्रभावित करके पीली तह को विरंजित किया जाता है और मध्यवर्ती पायस को गुलाबी व्यक्तकारी तथा युग्मक (प्रक्रम 8) द्वारा उभाड़ा जाता है। तीनों विलयनों में निक्षेपित धात्विक रजत को एक विरंजक विलयन (प्रक्रम 9) द्वारा दूर किया जाता है जिससे अन्ततः फिल्म की तीनों पायस तहों में नील (स्यान), पीत एवं गुलाबी रंजक ही इस भाँति बचे रहते हैं कि पारगमित प्रकाश के द्वारा मूल रूप से आपाती रंग पुनरुत्पादित हो सके (प्रक्रम 10)।

कोडाक्रोम विधि तथा रंगीन फोटोग्राफी की अन्य विधियों का विकास कार्बनिक रसायन में एक महत्वपूर्ण उपलब्धि है। कार्बनिक रसायनज्ञों ने ही इस कार्य के लिये वांचित विशिष्ट गुणधर्मों वाले स्थायी रंजकों के संश्लेषण की समस्या का समाधान ढूँढ निकाला है। आधुनिक जगत के अधिकांश उद्योगों की भाँति फोटोग्राफी उद्योग भी एक रासायनिक उद्योग बन चुका है।

28–6 स्वर्ण के यौगिक

स्वर्ण (I) सायनाइड के संकर आयन $Au(CN)_2^-$ का जिसकी इलेक्ट्रानीय संरचना $[:N \equiv C—Au—C \equiv N:]^-$ है, पोटैसियम लवण $KAu(CN)_2$ स्वर्ण (I) यौगिक * का उदाहरण स्वरूप है। **स्वर्ण** (I) **क्लोराइड** संकर, $AuCl_2^-$, की संरचना भी ऐसी ही होती है और **हैलोजेनाइड**, AuCl, AuBr तथा AuI संगत रजत हैलोजेनाइडों से साम्य रखते हैं।

स्वर्ण सान्द्र नाइट्रिक तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्लों के मिश्रण में विलयित होकर **हाइड्रोजन आॅरीक्लोराइड**, $HAuCl_4$, बनाता है। इस अम्ल में एक वर्ग समतलीय संकर आयन, आरीक्लोराइड आयन $AuCl_4^-$ होता है

हाइड्रोजन आॅरीक्लोराइड पीले क्रिस्टलीय पदार्थ के रूप में प्राप्त होता है जो समाधारों के साथ लवण निर्मित करता है। इसे गरम करने पर पहले **स्वर्ण** (III) **क्लोराइड**, $AuCl_3$, बनता है, फिर क्रमशः स्वर्ण (I) स्वर्ण (III) क्लोराइड, Au_2Cl_4, तथा स्वर्ण (I) क्लोराइड, AuCl, बनते हैं। और अधिक गरम करने पर सम्पूर्ण क्लोरीन का क्षय हो जाता है और विशुद्ध स्वर्ण बच रहता है।

28–7 रंग एवं मिश्रित आक्सीकरण दशायें

स्वर्ण हैलोजेनाइडों से रोचक घटना के उदाहरण प्रस्तुत होते हैं—**जिस पदार्थ में कभी कभी गहरा, चटक रंग देखा जाता है उसमें एक ही तत्व दो विभिन्न आक्सीकरण दशाओं** में होता है। यद्यपि स्वर्ण (I) क्लोराइड तथा स्वर्ण (III) क्लोराइड दोनों ही पीले होते हैं किन्तु स्वर्ण (III) क्लोराइड, Au_2Cl_4, अत्यन्त कृष्ण होता है। सीजियम स्वर्ण (I) स्वर्ण (III) ब्रोमाइड, $Cs_2^+[AuBr_2]^-[AuBr_4]^-$ गहरे कृष्ण रंग का होता है जबकि $CsAu\ Br_2$ तथा $CsAu\ Br_4$ दोनों ही काफी हल्के रंग वाले होते हैं। श्याम अभ्रक (बायोटाइट) तथा श्याम टूमलीन में फेरस तथा फेरिक लोह दोनों होते हैं। प्रुशन नील फेरस फेरीसायनाइड है, फेरस फेरोसायनाइड श्वेत होता है और फेरिक फेरीसायनाइड हल्का पीला। जब हल्के हरे रंग के क्यूप्रिक क्लोराइड विलयन में ताम्र मिलाया जाता है तो पूर्णतः रंगविहीन क्यूप्रस क्लोराइड संकर बनने के पूर्व गहरे भूरे श्याम रंग का विलयन प्राप्त होता है।

इस घटना का सिद्धान्त ठीक से ज्ञात नहीं हो सका। सम्भवतः दो संयोजकता अवस्था में पाये जाने वाले तत्व के एक परमाणु से दूसरे परमाणु तक एक-इलेक्ट्रान-स्थानान्तरण से प्रकाश का यह अत्यन्त प्रखर अवशोषण सम्बन्धित हो।

*प्रायः स्वर्ण (I) तथा स्वर्ण (II) यौगिकों को क्रमशः आॅरस और आॅरिक यौगिकों के नाम से पुकारा जाता है।

28–8 यशद् (जिंक), कैडमियम तथा पारद् के गुणधर्म एवं उपयोग

जिक एक नीलाभ श्वेत मध्यम कठोर धातु है। यह कमरे के ताप पर भंगुर है किन्तु 100° तथा 150° से० के मध्य घातवर्ध्य एवं तन्य रहता है और 150° से ऊपर पुनः भंगुर हो जाता है। यह विद्युत्वाहक बल श्रेणी में हाइड्रोजन के ऊपर स्थित एक सक्रिय धातु है और तनु अम्लों तक से हाइड्रोजन को विस्थापित कर देता है। जिंक आर्द्र वायु में आक्सीकृत होता है और समाधारीय जिंक कार्बोनेट, $Zn_2CO_3(OH)_2$, के एक चर्मिल पटल से आच्छादित हो जाता है जो और अधिक संक्षारण से इसकी रक्षा करता है। इस स्वभाव के कारण ही लोहे को मुर्चा लगने से बचाने के लिये इसको विशेष रूप में प्रयुक्त किया जाता है। लोहे की तार अथवा चादर को **गैलवनीकृत** करने के लिये पहले उन्हें सल्फ्यूरिक अम्ल अथवा बालुका-मभके से साफ़ किया जाता है और फिर पिघले जिंक में डुबो दिया जाता है। इससे लोहे के ऊपर जिंक की पतली तह चिपक जाती है। लोह-खण्डों पर जिंक के विद्युल्लेपन द्वारा कुछ स्वरूपों में गैलवनीकृत लोह तैयार किया जाता है। **शेरर्डीकृत लोह** वह लोह है जिस पर लोह-जिंक मिश्रधातु की एक तह जिंक चूर्ण से उपचारित करके और 800° से० पर पका कर चढ़ाई जाती है।

जिंक का उपयोग मिश्रधातुओं के बनाने में भी होता है, जिनमें से **पीतल** (ताम्र के साथ मिश्रधातु) सबसे महत्वपूर्ण है और शुष्क सेलों तथा आर्द्र सेलों में अभिकृत इलेक्ट्रोड की भाँति भी।

सारणी 28–3

जिंक, कैडमियम तथा पारद के कतिपय भौतिक गुणधर्म

	परमाणु संख्या	परमाणु भार	घनत्व ग्राम/सेमी०³	गलनांक से०	क्वथनांक से०	धात्विक त्रिज्या Å	रंग
जिंक (यशद)	30	65.38	7.14	419.4°	907°	1.38	नील-श्वेत
कैडियम	48	112.41	8.64	320.9°	767°	1.54	नील-श्वेत
पारद	80	200.61	13.55	–38.89°	356.9°	1.57	रजत-श्वेत

कैडमियम एक सुहावनी आकृति की नील-श्वेत धातु है। इसका अधिकाधिक प्रयोग लोह तथा इस्पात पर सुरक्षा-लेप करने में किया जाता है। कैडमियम सायनाइड संकर आयन, $Cd(CN)_4^{--}$, से युक्त अवगाह में से विद्युतअपघटनी विधि से कैडमियम पट्टिका निक्षेपित की जाती है। कुछ मिश्रधातुओं में भी कैडमियम प्रयुक्त होता है जैसे कि स्वतःचालित अग्नि प्रशामकों में काम आने वाली निम्न गलनीय मिश्रधातुओं में। **'वुड की धातु'** 65.5° से० पर पिघलती है और इसमें 50% Bi, 25% Pb, 12.5% Sn तथा 12.5% Cd रहता है। इस समूह के तत्वों के यौगिक विषैले होते हैं अतः ध्यान रखना चाहिए कि कैडमियम-प्रलेपित-पात्रों में भोजन न पकाया जाय और न यशद, कैडमियम अथवा पारद के धुयें को साँस द्वारा भीतर ले जाया जाय।

पारद ही एक ऐसी धातु है जो कमरे के ताप पर द्रव रूप में रहती है (सीजियम 28.5° से० पर तथा गैलियम 29.8° से० पर पिघलते हैं)। विद्युत्वाहक बल श्रेणी में हाइड्रोजन के नीचे स्थित होने के कारण यह अक्रियाशील है। अपनी अक्रियाशीलता, तरलता,

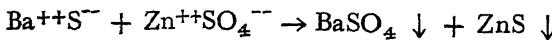
उच्च घनत्व एवं उच्च विद्युत्चालकता के कारण इसका अत्यधिक प्रयोग तापमापियों, दाबमापियों तथा अन्य विशिष्ट प्रकार के वैज्ञानिक उपकरणों में होता है।

पारद की मिश्रधातुयें **पारदमिश्रण** कहलाती हैं। रजत, स्वर्ण तथा वंग के पारद-मिश्रण दंतचिकित्सा में प्रयुक्त होते हैं। पारद लोह को आर्द्र नहीं करता इसलिये इसे सामान्यतः लोहे की बोतलों में, जिन्हें पलिघ कहते हैं और जिनमें 76 पौंड धातु आती है, भरकर जहाज द्वारा बाहर भेजते हैं।

28-9 यशद (जिंक) तथा कैडमियम के यौगिक

जिंक आयन, $Zn(H_2O)_4^{++}$, एक रंगविहीन आयन है जो अम्ल में जिंक के विलयन द्वारा उत्पन्न होता है। यह मनुष्य तथा जीवाणु दोनों के लिये विषैला होता है और रोगाणु-नाशक के रूप में प्रयुक्त होता है। यह सरलतापूर्वक **चतुः-लिगैण्डित** संकर बनाता है, यथा $Zn(NH_3)_4^{++}$, $Zn(CN)_4^{--}$ तथा $Zn(OH)_4^{--}$। जब जिंक आयन युक्त विलयन में ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड मिलाया जाता है तो **जिंक हाइड्रोक्साइड** का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है जो अधिक ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड में विलयित होकर जिंक ऐमोनिया संकर बनाता है। इसी प्रकार से जिंक हाइड्राक्सोइड को सान्द्र समाधार की अधिक मात्रा में विलयित करने से जिंक हाइड्रोक्साइड संकर, $Zn(OH)_4^{--}$, बनता है जिसे **जिंकेट आयन** कहते हैं। जिंक हाइड्रोक्साइड उभयधर्मी है।

जिंक सल्फेट, $ZnSO_4.7H_2O$, का प्रयोग रोगाणुनाशक के रूप में तथा कैलिको रंजन में होता है। यह **लिथोफोन** बनाने के भी काम आता है, जो बेरियम सल्फेट और जिंक सल्फाइड का मिश्रण होता है और रंगलेपों में श्वेत रंजक के रूप में प्रयुक्त होता है।

$$Ba^{++}S^{--} + Zn^{++}SO_4^{--} \rightarrow BaSO_4 \downarrow + ZnS \downarrow$$

जिंक आक्साइड, ZnO, एक श्वेत चूर्ण (गरम रहने पर पीला) है जो जिंक बाष्प के दहन से अथवा जिंक अयस्कों के जारण द्वारा प्राप्त किया जाता है। इसका प्रयोग रंजक (जिंक श्वेत), आटोमोबाइल, टायरों में पूरक, चिपचिपा फीता तथा अन्य वस्तुओं में और रोगाणुरोधी (जिंक आक्साइड अंजन) के रूप में होता है।

सामान्य धातुओं के सल्फाइडों में **जिंक सल्फाइड,** ZnS, ही एकमात्र श्वेत सल्फाइड है। इसके अवक्षेपण की अवस्थाओं का विवेचन अध्याय 21 में किया जा चुका है।

कैडमियम के यौगिक जिंक के यौगिकों के ही समान हैं। **कैडमियम आयन,** Cd^{++}, रंगविहीन आयन है और यह जिंक की ही भाँति संकर [$Cd(NH_3)_4^{++}$, $Cd(CN)_4^{--}$] बनाता है। कैडमियम हाइड्रोक्साइड आयन, $Cd(OH)_4^{-}$, स्थायी नहीं होता और **कैडमियम हाइड्रोक्साइड** $Cd(OH)_2$ तो कैडमियम आयन युक्त विलयन में सान्द्र सोडियम हाइड्रोक्साइड तक के डालने से श्वेत अवक्षेप के रूप में बनता है। यह अवक्षेप ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड अथवा सायनाइड आयन युक्त विलयन में विलेय है। **कैडमियम आक्साइड,** CdO, हाइड्रोक्साइड को गरम करने अथवा धातु को जलाने से भूरे चूर्ण के रूप में प्राप्त होता है। **कैडमियम सलफाइड,** CdS, एक चटक पीले अवक्षेप के रूप में हाइड्रोजन सल्फाइड को कैडमियम आयन वाले विलयन में प्रवाहित करने से प्राप्त होता है। यह **रंजक रूप में (कैडमियम पीत) प्रयुक्त होता है।**

28–10 पारद के यौगिक

पारद के यौगिक जिनमें पारद द्विधनात्मक होता है, जिंक तथा कैडमियम के संगत यौगिकों से गुणधर्मों में कुछ-कुछ पृथक होते हैं। ये अन्तर अंशतः मरक्यूरिक आयन, Hg^{++}, द्वारा सहसंयोजक बन्ध निर्मित करने की अत्यन्त प्रबल प्रवृत्ति के कारण हैं। यही कारण है कि **मरक्यूरिक सल्फाइड,** HgS, का सहसंयोजक क्रिस्टल कैडमियम सल्फाइड अथवा जिंक सल्फाइड (अध्याय 21) की अपेक्षा कहीं कम विलेय है।

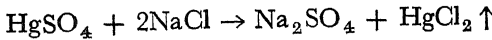
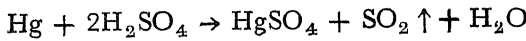
तप्त सान्द्र नाइट्रिक अम्ल में पारद को विलयित करके **मरक्यूरिक नाइट्रेट,** $Hg(NO_3)_2$, या $Hg(NO_3)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, बनाया जाता है।

$$3Hg + 8HNO_3 \rightarrow 3Hg(NO_3)_2 + 2NO \uparrow + 4H_2O$$

यदि अधिक अम्ल वर्तमान नहीं होता तो तनूकरण से यह जलअपघटित होकर $HgNO_3OH$ जैसे क्षारीय मरक्यूरिक नाइट्रेट का श्वेत अवक्षेप बनाता है।

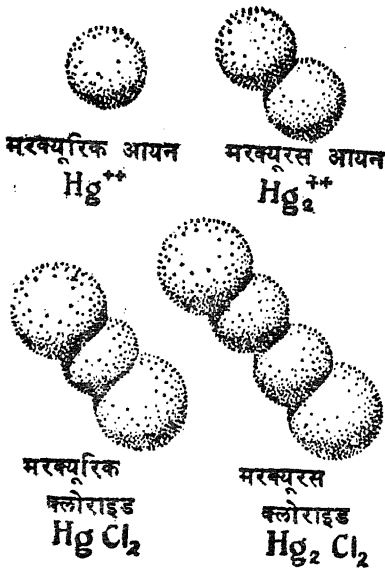
मरक्यूरिक क्लोराइड, $HgCl_2$, श्वेत क्रिस्टलीय पदार्थ है जिसे सामान्यतः पारद को तप्त सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल में विलयित करके और फिर शुष्क मरक्यूरिक सल्फेट को सोडियम क्लोराइड के साथ गरम करके बाष्पशील मरक्यूरिक क्लोराइड के ऊर्ध्वपातन द्वारा तैयार किया जाता है :

$$Hg + 2H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + SO_2 \uparrow + H_2O$$

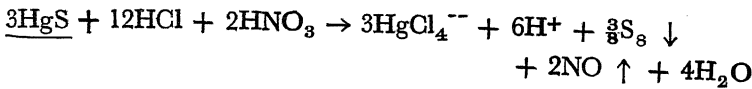
$$HgSO_4 + 2NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + HgCl_2 \uparrow$$

मरक्यूरिक क्लोराइड का तनु विलयन (लगभग 0.1%) रोगाणुनाशक के रूप में प्रयुक्त होता है। इसके लिये कोई भी मरक्यूरिक लवण समान रूप से उपयोगी सिद्ध हो सकता है किन्तु मरक्यूरिक आयन में जलअपघटित होकर क्षारीय लवण अवक्षेपित कर देने की प्रवृत्ति देखी जाती है। मरक्यूरिक क्लोराइड में जलअपघटित होने की प्रवृत्ति कम ही होती है क्योंकि विलयन में मरक्यूरिक आयन की सान्द्रता अल्प रहती है और पारद मुख्यतः अनायनित सहसंयोजक अणुओं के रूप में, $:\ddot{\underset{..}{Cl}}—Hg—\ddot{\underset{..}{Cl}}:$, रहता है। रेखीय विन्यास वाले इन अणुओं की इलेक्ट्रानीय संरचना स्वर्ण (I) क्लोराइड संकर, $AuCl_2^-$, (चित्र 28.3) के ही अनुरूप होती है। इन अणुओं के स्थायित्व के ही कारण मरक्यूरिक क्लोराइड का सरलता पूर्वक ऊर्ध्वपातन (गलनांक 275° से०, क्वथनांक 301°) हो पाता है।

पारद के अन्य विलेय लवणों की भाँति ही मरक्यूरिक क्लोराइड भी खा लेने पर अत्यन्त विषैला होता है। मरक्यूरिक आयन प्रोटीनों के साथ तीव्रता से संयोग करता है। मनुष्य के शरीर में यह विशेष रूप से गुर्दों के ऊतकों पर अपना प्रभाव दिखा कर रक्त से उत्सर्जित पदार्थों को विलग करने की उसकी क्षमता को नष्ट कर देता है। इसके निवारण के लिये अंड-श्वेत तथा दुग्ध को निगला जाता है जिससे इनके प्रोटीन आमाशय में पारद को अवक्षिप्त कर लेते हैं।

ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड के संयोग से मरक्यूरिक क्लोराइड द्वारा $HgNH_2Cl$ का श्वेत अवक्षेप बनता है :

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl \downarrow + NH_4^+ + Cl^-$$

चित्र 28.3 मरक्यूरिक आयन, मरक्यूरस आयन, मरक्यूरिक क्लोराइड अणु तथा मरक्यूरस क्लोराइड अणु की संरचनायें। मरक्यूरस आयन तथा अन्य दो अणुओं में परमाणु सहसंयोजक बन्धों द्वारा परस्पर बँधे रहते हैं।

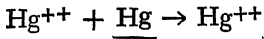
मरक्यूरिक लवण विलयन में हाइड्रोजन सल्फाइड प्रवाहित करने से **मरक्यूरिक सल्फाइड, HgS,** का श्याम अवक्षेप प्राप्त होता है। पारद तथा गन्धक को खल में घोटने से भी इसकी प्राप्ति हो सकती है। श्याम सल्फाइड (जो प्रकृति में भी **मेटासिन्नैबेराइट** खनिज के रूप में पाया जाता है) को गरम करके इसे लाल रूप (सिन्नाबार) में परिवर्तित किया जा सकता है। धात्विक सल्फाइडों में मरक्यूरिक सल्फाइड सर्वाधिक अविलेय है। यह उबलते हुये सान्द्र नाइट्रिक अम्ल में भी विलयित नहीं होता किन्तु ऐक्वारेजिया में नाइट्रिक अम्ल तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की संयुक्त क्रिया से अवश्य ही विलयित हो जाता है, जिसमें नाइट्रिक अम्ल सल्फाइड को मुक्त गंधक में आक्सीकृत कर देता है और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल $HgCl_4^{--}$ नामक स्थायी संकर निर्मित करने के लिये क्लोराइड आयन प्रदान करता है :

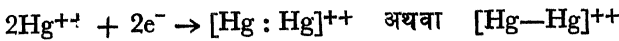
$$\underline{3HgS} + 12HCl + 2HNO_3 \rightarrow 3HgCl_4^{--} + 6H^+ + \tfrac{3}{8}S_8 \downarrow + 2NO \uparrow + 4H_2O$$

मरक्यूरिक नाइट्रेट विलयन में समाधार डालने से एक पीले अवक्षेप के रूप में, अथवा शुष्क मरक्यूरिक नाइट्रेट को गरम करने से लाल चूर्ण के रूप में या पारद को मन्द गति से वायु में गरम करने से **मरक्यूरिक आक्साइड, HgO,** प्राप्त होता है। पीले तथा लाल रूप केवल कणों के आकार में विभेद दिखलाते हैं—यह एक सामान्य घटना है कि जब लाल क्रिस्टलों (यथा पोटैसियम डाइक्रोमेट अथवा पोटैसियम फेरीसायनाइड) को पीस दिया जाता है तो पीला चूर्ण प्राप्त होता है। जब मरक्यूरिक आक्साइड को खूब गरम किया जाता है तो आक्सिजन मुक्त होती है।

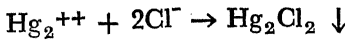
नाइट्रिक अम्ल में पारद को विलयित करके फिर एथिल ऐलकोहल, C_2H_5OH, मिलाने से **मरक्यूरिक फलमीनेट**, $Hg(CNO)_2$, बनता है जो अत्यन्त अस्थायी पदार्थ है

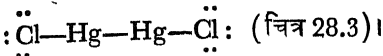
अतः इस पर प्रहार करने अथवा इसे गरम करने से यह अधिस्फोट कर जाता है और इसीलिये यह अधिस्फोटकों तथा दगाऊ टोपियों के बनाने में काम आता है।

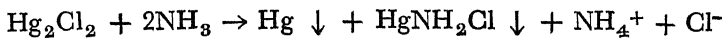
मरक्यूरस नाइट्रेट, $Hg_2(NO_3)_2$, पारद द्वारा मरक्यूरिक नाइट्रेट का अपचयन करके तैयार किया जाता है।

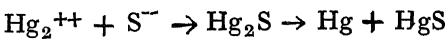
$$Hg^{++} + \underline{Hg} \rightarrow Hg^{++}$$

इस विलयन में रंगविहीन मरक्यूरस आयन, Hg_2^{++}, होते हैं, जिनकी संरचना अद्वितीय होती है—इसमें दो मरक्यूरिक आयन के साथ दो इलेक्ट्रान होते हैं जो उनके मध्य एक सहसंयोजक बन्ध निर्मित करते हैं :

$$2Hg^{++} + 2e^- \rightarrow [Hg : Hg]^{++} \quad \text{अथवा} \quad [Hg—Hg]^{++}$$

मरक्यूरस क्लोराइड, Hg_2Cl_2, एक अविलेय श्वेत क्रिस्टलीय पदार्थ है जो मरक्यूरिक नाइट्रेट विलयन में क्लोराइड विलयन मिलाने से प्राप्त होता है :

$$Hg_2^{++} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow$$

ओषधि में यह **कैलोमल** नाम से प्रयुक्त होता है। मरक्यूरस क्लोराइड अणु की संरचना रेखीय सहसंयोजक है :

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}—Hg—Hg—\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$ (चित्र 28.3)।

गुणात्मक विश्लेषण में मरक्यूरस क्लोराइड का अवक्षेपण और फिर ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड डालने से इसके श्वेत रंग का कृष्ण रंग में परिवर्तन होना मरक्यूरस पारद के परीक्षण के रूप में प्रयुक्त होता है। ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड का प्रभाव स्वतः आक्सी-अपचयन अभिक्रिया के फलस्वरूप सूक्ष्मतः पारद के निर्माण के कारण होता है :

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg \downarrow + HgNH_2Cl \downarrow + NH_4^+ + Cl^-$$

मरक्यूरस सल्फाइड, Hg_2S, अस्थायी है और जब मरक्यूरस आयन पर सल्फाइड आयन की अभिक्रिया द्वारा यह भूरे श्याम अवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है तो तुरन्त ही पारद तथा मरक्यूरिक सल्फाइड में अपघटित हो जाता है :

$$Hg_2^{++} + S^{--} \rightarrow Hg_2S \rightarrow Hg + HgS$$

28-11 गैलियम, इंडियम तथा थैलियम

गैलियम, इंडियम तथा थैलियम ये IIIb समूह के दुर्लभ तत्व हैं। इनका व्यावहारिक महत्व कम है। इनके प्रमुख यौगिक +3 आक्सीकरण दशा प्रदर्शित करते हैं—थैलियम कुछ ऐसे भी यौगिक बनाता है जिनमें इसकी आक्सीकरण संख्या +1 है। गैलियम अपने गलनांक, 29°, से ऊपर अपने क्वथनांक 1700° से० तक द्रव रूप में रहता है। यह क्वार्ट्ज-नलिका-तापमापियों में द्रव की भाँति प्रयुक्त होता है जिन्हें 1200° से० से ऊपर काम में ला सकते हैं।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

ताम्र, रजत तथा स्वर्ण—इनकी आक्सीकरण दशायें, भौतिक गुणधर्म तथा उपयोग। मिश्रधातुयें—पीतल, कांस्य, ऐल्यूमिनियम कांस्य, स्टर्लिंग रजत, सिक्के का स्वर्ण, श्वेत स्वर्ण।

क्यूप्रिक यौगिक—ताम्र सल्फेट (तूतिया, नीलाथोथा), क्यूप्रिक क्लोराइड, क्यूप्रिक ब्रोमाइड, क्यूप्रिक हाइड्रोक्साइड। फेलिंग विलयन द्वारा क्यूप्रिक आयन का परीक्षण। क्यूप्रस यौगिक—क्यूप्रस क्लोराइड, क्यूप्रस ब्रोमाइड, क्यूप्रस आयोडाइड, क्यूप्रस आक्साइड। क्यूप्रस यौगिकों की सहसंयोजक बन्ध संरचना।

रजत के यौगिक—सिलवर आक्साइड, सिलवर क्लोराइड, सिलवर ब्रोमाइड, सिलवर आयोडाइड, सिलवर अमोनिया संकर, सिलवर सायनाइड संकर, सिलवर थायोसल्फेट संकर, सिलवर नाइट्रेट।

फोटोग्राफीय विधियाँ। फोटोग्राफीय पायस, व्यक्तकारी, निगेटिब, स्थापक अवगाह, पाजिटिव प्रति।

स्वर्ण (I) क्लोराइड, स्वर्ण (I) ब्रोमाइड, स्वर्ण (I) आयोडाइड, पोटैसियम स्वर्ण (I) सायनाइड, स्वर्ण (III) क्लोराइड, हाइड्रोजन ऑरीक्लोराइड।

रंग तथा मिश्रित आक्सीकरण दशायें।

IIb समूह के तत्व। उनकी आक्सीकरण संख्यायें—जिंक की +2, कैडमियम +2, पारद की +1 तथा +2। धातुओं के भौतिक गुणधर्म। धातुओं के उपयोग। गैलवनीकृत लोह। शेरैर्डीकृत लोह, कैडमियम पट्टिका। मिश्रधातुयें—पीतल, वुड की धातु, पारद मिश्रण। जिंक आयन, जिंक हाइड्रोक्साइड, जिंकेट आयन, जिंक सल्फेट, लिथोपोन, जिंक आक्साइड, जिंक सल्फाइड। कैडमियम आयन, (कैडमियम पीत)। मरक्यूरिक आयन, मरक्यूरिक नाइट्रेट, मरक्यूरिक क्लोराइड, मरक्यूरिक आयोडाइड, मरक्यूरिक सल्फाइड, मरक्यूरिक आक्साइड, मरक्यूरिक फलमीनेट। मरक्यूरस आयन, मरक्यूरस नाइट्रेट, मरक्यूरस क्लोराइड (कैलोमल)। मरक्यूरस आयन, मरक्यूरिक आयन, मरक्यूरस क्लोराइड, तथा मरक्यूरिक क्लोराइड की इलेक्ट्रानीय संरचनायें।

अभ्यास

28.1 Ag^+ आयन की इलेक्ट्रानीय संरचना क्या है ? और Cu^+ आयन की ?

28.2 पीतल के अवयव कौन कौन से हैं ? और कांस्य के ?

28.3 क्यूप्रिक सल्फेट विलयन में ताम्र किस रूप में वर्तमान रहता है ? और सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल विलयन में ? ऐमोनिकीय विलयन में ? और पोटैसियम आयोडाइड विलयन में क्यूप्रिक सल्फेट मिलाने पर किस रूप में रहता है ? पोटैसियम सायनाइड विलयन में ?

28.4 किन अवस्थाओं में क्यूप्रस यौगिक अथवा क्यूप्रस विलयन तैयार किये जा सकते हैं ?

28.5 किन अवस्थाओं में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल ताम्र को विलयित कर सकता है ? इस अभिक्रिया का समीकरण लिखिये।

28.6 यह प्रदर्शित करने के लिये एक सरल परीक्षण बताइये कि सिलवर आयोडाइड सिलवर क्लोराइड की अपेक्षा कम विलेय है।

28.7 एक-धनात्मक रजत तथा स्वर्ण के संकरों की संरचना क्या होगी ?

28.8 आप चतुः धनात्मक स्वर्ण का कोई यौगिक किस प्रकार तैयार करेंगे ?

28.9 10 ग्राम भार वाली 18 कैरट-स्वर्ण की अँगूठी में स्वर्ण का क्या भार होगा ?

28.10 3214 कूलॉम विद्युत् के प्रवाह द्वारा क्यूप्रिक सल्फेट विलयन में से कितना ताम्र निक्षेपित होगा ?

28.11 नाइट्रिक तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्लों के मिश्रण में स्वर्ण के विलयन से हाइड्रोजन ऑरीक्लोराइड बनने का समीकरण, यह मानते हुये लिखिये कि नाइट्रिक आक्साइड, NO, भी उत्पन्न होती है।

28.12 जब हाइड्रोजन ऑरीक्लोराइड को गरम किया जाता है तो कौन से चार अभिक्रियाफल बनते हैं ?

28.13 यदि क्यूप्रिक आयन तथा आयोडाइड आयन युक्त विलयनों को मिलाया जाता है तो क्यूप्रस आयोडाइड का अवक्षेप प्राप्त होता है और आयोडीन मुक्त होता है। यह कल्पना करते हुये कि आयोडाइड आयन का आधिक्य है, इस अभिक्रिया का समीकरण लिखिये जिससे ट्राइआयोडाइड आयन बन सके।

28.14 बायोटाइट तथा श्याम टूर्मैलीन का काला रंग किस कारण से हो सकता है ?

28.15 जिंक, कैडमियम, पारद के विद्युत् ऋणात्मक स्वभाव की तुलना क्षारीय मृदा धातुओं से कीजिये।

28.16 जिंक तथा कैडमियम युक्त पारद-मिश्रण को पृथक् करने की सम्भव विधि का वर्णन कीजिये।

28.17 यदि मरक्यूरिक क्लोराइड विलयन के साथ पारद हिलाया जाय तो क्या होगा ?

28.18 जिंक आक्साइड तथा मरक्यूरिक आक्साइड के स्थायित्व की तुलना कीजिये।

28.19 2.00 ग्राम मरक्यूरिक आक्साइड नमूने को एक परीक्षण नली में खूब गरम किया गया और निस्सृत आक्सिजन का आयतन मापा गया। यदि वायुमण्डलीय दाब 745 मिमी० पारद के बराबर हो, ताप 23.5° से० हो और गैस को जल के ऊपर एकत्रित किया जाय तो निस्सृत गैस का आयन क्या होगा ?

28.20 निम्न की इलेक्ट्रानीय संरचनाओं का वर्णन कीजिये :–

मरक्यूरस आयन, मरक्यूरिक आयन, मरक्यूरस क्लोराइड अणु तथा मरक्यूरिक क्लोराइड अणु ।

प्रत्येक पारद अणु को घेरने वाले इलेक्ट्रानों की पूर्ण संख्या की तुलना निकटतम उत्तम गैस की पूर्ण संख्या से कीजिये ।

28.21 हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ जिंक की अभिक्रिया का समीकरण लिखिये । क्या जिंक सोडियम हाइड्रोक्साइड के सान्द्र विलयन में विलयित हो सकेगा ? यदि हाँ, तो इस अभिक्रिया का समीकरण लिखिये ।

२९

टाइटैनियम, वैनैडियम, क्रोमियम तथा मैंगनीज और उनके सगोत्री

इस अध्याय में हम संक्रमण-धातुओं के रसायन की व्याख्या समाप्त करेंगे। इसमें आवर्त सारणी के VIa तथा VIIa समूहों में स्थित क्रोमियम, मैंगनीज और उनके सगोत्रियों तथा IVa तथा Va समूहों के पूर्वगत तत्वों, टाइटैनियम तथा वैनैडियम एवं उनके सगोत्रियों का रसायन दिया गया है। ये तत्व न तो उतने प्रसिद्ध हैं और न उतने महत्वपूर्ण जितने की कुछ अन्य संक्रमण तत्व, विशषत: लोह तथा निकेल; किन्तु उनका रसायन रोचक है और उससे उन सामान्य सिद्धान्तों का भलीभाँति दिग्दर्शन हो जाता है जिनकी विवेचना पिछले अध्यायों में की जा चुकी है।

29-1 टाइटैनियम, वैनैडियम, क्रोमियम तथा मैंगनीज एवं उनके सगोत्रियों की इलेक्ट्रानीय संरचनायें

IIIa, IVa, Va तथा VIa समूहों के तत्वों की इलेक्ट्रानीय संरचायें, जिस प्रकार से ऊर्जा-स्तर आरेख (चित्र 5.6) में अंकित की जाती हैं, वे सारणी 29.1 में दी हुई हैं। इनमें से प्रत्येक तत्व के बाह्यतम कोश के S आर्बिटल में दो इलेक्ट्रान होते हैं। इसके अतिरिक्त, इससे भीतर वाले कोश के d आर्बिटल में दो, तीन या चार इलेक्ट्रान होते हैं। चित्र 5.6 के देखने से यह ज्ञात होगा कि इन समूहों के सबसे भारी तत्वों, थोरियम, प्रोटो-

ऐक्टीनियम, यूरैनियम तथा नेप्चूनियम, में $6d$ आर्बिटल के स्थान पर $5f$ आर्बिटल में ही क्रमशः दो से लेकर पाँच तक अतिरिक्त इलेक्ट्रान होते हैं।

सारणी 29-1

टाइटैनियम, वैनैडियम, क्रोमियम तथा मैंगनीज और उनके सगोत्रियों की इलेक्ट्रानीय संरचनायें

Z	तत्व	K	L		M			N				O			P
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2							
23	V	2	2	6	2	6	3	2							
24	Cr	2	2	6	2	6	4	2							
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2							
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2			
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	3		2			
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	4		2			
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2			
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2

इन सभी तत्वों के लिये +2 आक्सीकरण दशा महत्वपूर्ण है जो $4s$ के दो इलेक्ट्रानों की क्षति के ही संगत है। विशेषतः प्रथम दीर्घ आवर्त के तत्व Ti^{++}, V^{++}, Cr^{++} तथा Mn^{++} आयन बनाते हैं। इन तत्वों के यौगिकों द्वारा कई अन्य आक्सीकरण दशायें प्रदर्शित की जाती हैं जिनमें अतिरिक्त इलेक्ट्रानों की क्षति होती है अथवा उनका सहचरण रहता है। उच्चतम आक्सीकरण दशा वह है जिसमें बाह्यतम कोश के दो इलेक्ट्रानों के साथ साथ उससे भीतर वाले कोश के d आर्बिटल के सभी इलेक्ट्रानों की क्षति होती है अथवा उनका सहचरण होता है। यही कारण है कि टाइटैनियम, वैनैडियम, क्रोमियम तथा मैंगनीज की उच्चतम आक्सीकरण संख्यायें क्रमशः +4, +5, +6 तथा +7 हैं।

29-2 टाइटैनियम, जिर्कोनियम, हैफनियम तथा थोरियम

आवर्त सारणी के IV a समूह के तत्व टाइटैनियम, जिर्कोनियम, हैफनियम तथा थोरियम हैं। इन तत्वों के कतिपय गुणधर्म सारणी 29.2 में दिये गये हैं।

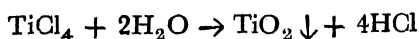
सारणी 29–2

टाइटैनियम, वैनैडियम, क्रोमियम तथा मैंगनीज और उनके सगोत्रियों के कतिपय गुणधर्म

	परमाणु संख्या	परमाणु भार	घनत्व ग्रा०/सेमी०^3	गलनांक से०	क्वथनांक से०	धात्विक त्रिज्या Å†
टाइटैनियम	22	47.90	4.44	1,800°	3,000°	1.47
वैनैडियम	23	50.95	6.06	1,[illegible]00°	3,000°	1.34
क्रोमियम	24	52.01	7.22	1,920°	2,330°	1.27
मैंगनीज	25	54.94	7.26	1,260°	2,150°	1.26
जिर्कोनियम	40	91.22	6.53	1,860°		1.60
नियोबियम	41	92.91	8.21	2,500°		1.46
मालिब्डनम	42	95.95	10.27	2,620°	4,700°	1.39
हैफनियम	72	178.50	13.17	2,200°		1.36
टैंटलम	73	180.95	16.76	2,850°		1.46
टंगस्टन	74	183.86	19.36	3,382°	6,000°	1.39
रेनियम	75	186.22	21.10	3,167°		1.37
थोरियम	90	232.05	11.75	1,850°	3,500°	1.80
यूरैनियम	92	238.07	18.97	1,690°		1.52

† 12 लिगैण्डता के लिये।

टाइटैनियम : यह **रुटाइल,** TiO_2, तथा **इल्मेनाइट,** $FeTiO_3$, खनिजों में पाया जाता है। यह +2, +3, तथा +4 आक्सीकरण दशाओं को प्रदर्शित करने वाले यौगिक निर्मित करता है। **विशुद्ध टाइटैनियम डाइ आक्साइड,** TiO_2, श्वेत पदार्थ है। इसके चूर्ण में प्रकाश विकीर्णन की प्रखर शक्ति होती है जिसके कारण यह एक महत्वपूर्ण रंजक है। यह विशिष्ट रंगलेपों एवं मुखचूर्णों में प्रयुक्त होता है। आजकल टाइटैनियम डाइ आक्साइड (रुटाइल) के क्रिस्टलों को अन्य धातु आक्साइडों की अल्प मात्रा से रंजित करके इन्हें रत्नों के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। **टाइटैनियम टेट्राक्लोराइड,** $TiCl_4$, कमरे के ताप पर अणुक द्रव के रूप में रहता है। वायु में फुहारें छुटाने पर यह जलअपघटित होकर हाइड्रोजन क्लोराइड तथा टाइटैनियम डाइआक्साइड के सूक्ष्म कण बनाता है इसीलिये कभी-कभी यह धूमावरण बनाने के काम आता है :—

$$TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 \downarrow + 4HCl$$

टाइटैनियम धातु अत्यन्त दृढ़, हल्की (घनत्व 4.44 ग्रा०/सेमी०^3), अग्निसह (गलनांक 1800° से०) तथा संक्षारण प्रतिरोधी होती है। सन् 1950 से इसकी प्रचुर मात्रा उत्पादित की जाने लगी है और जहाँ पर उच्च गलनांक वाली हल्की एवं दृढ़ धातु की आवश्यकता पड़ती है वहाँ इसके विविध उपयोग होने लगे हैं। उदाहरणार्थ, वायु के पंखों में, जहाँ धातु रेचक ज्वाला के सम्पर्क में रहती है।

प्रकृति में **जिर्कोनियम जिर्कान,** $ZrSiO_4$, खनिज के ही रूप में मुख्यत: पाया जाता है। जिर्कान क्रिस्टल कई रंग के होते हैं—श्वेत, नीले हरे तथा लाल—और अपनी सुन्दरता

एवं कठोरता (7.5) के कारण यह खनिज मध्यम बहुमूल्य प्रस्तर की भाँति व्यवहार में लाया जाता है। जिर्कोनियम की प्रमुख आक्सीकरण दशा +4 है। +2 तथा +3 दशायें केवल कुछ यौगिकों द्वारा प्रदर्शित की जाती हैं।

हैफनियम बहुत कुछ जिर्कोनियम से मिलता-जुलता है। प्राकृत जिर्कोनियम खनिजों में सामान्यतः कुछ प्रतिशत हैफनियम भी पाया जाता है। सन् 1923 तक इस तत्व की खोज नहीं हो पाई थी। इसका बहुत कम उपयोग हो पाया है।

थोरियम प्रकृति में **थोराइट**, ThO_2, खनिज के रूप में तथा **मोनैजाइट बालू** में पाया जाता है जिसमें फास्फेट के साथ लैंथाननों के फास्फेट मिले होते हैं (अनुभाग 26.6)। थोरियम का प्रमुख उपयोग गैस मैंटलों के उत्पादन में होता है। ये मैंटल थोरियम नाइट्रेट, $Th(NO_3)_4$, तथा सीरियम नाइट्रेट, $Ce(NO_3)_4$, द्वारा वस्त्र तन्तुओं को सिक्त करके बनाये जाते हैं। इस प्रकार से उपचारित वस्त्र को जब जलाया जाता है तो थोरियम डाइ आक्साइड तथा सीरियम डाइआक्साइड, ThO_2 एवं CeO_2, बच रहते हैं जिनमें उच्च ताप तक गरम किये जाने पर कांतिमय श्वेत अवदीप्ति प्रदर्शित करने का गुणधर्म पाया जाता है। थोरियम डाइ आक्साइड का प्रयोग 2300° से० तक के उच्च तापों को प्राप्त करने के लिए प्रयोगशाला में प्रयुक्त होने वाली मूषाओं के लिए भी होता है। थोरियम का नाभिकीय विखण्डन किया जा सकता है और इस प्रकार यह एक महत्वपूर्ण नाभिकीय ईंधन का काम दे सकता है (अध्याय 32)।

29-3 वैनैडियम, नियोबियम, टैंटलम तथा प्रोटोएक्टीनियम

वैनैडियम Va समूह का सबसे महत्वपूर्ण तत्व है। इसका अत्यधिक उपयोग विशिष्ट इस्पात के उत्पादन में होता है। वैनैडियम-इस्पात चर्मल एवं शक्तिशाली होता है और आटोमोबाइल क्रैंक दण्डों तथा इसी प्रकार के अन्य कार्यों में प्रयुक्त होता है। वैनैडियम के प्रमुख खनिज **वनैडीनाइट**, $Pb_5(VO_4)_3Cl$, तथा **कार्नोटाइट**, $K(UO_2)VO_4 \cdot \frac{3}{2}H_2O$, हैं। यह द्वितीय खनिज यूरैनियम का भी महत्वपूर्ण अयस्क है।

वैनैडियम का रसायन अत्यन्त जटिल है। यह तत्व +2, +3, +4 तथा +5 आक्सीकरण दशायें प्रदर्शित करने वाले यौगिकों को निर्मित करता है। द्विघनात्मक तथा त्रिघनात्मक वैनैडियम के हाइड्रोक्साइड समाधारीय होते हैं और इससे उच्च आक्सीकरण अवस्था के उभयधर्मी। वैनैडियम के यौगिकों में बड़े विलक्षण रंग होते हैं। द्विघनात्मक आयन, V^{++}, का रंग गहरा बैंगनी होता है; **पोटैसियम वैनैडियम फिटकिरी**, $KV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ जैसे त्रिघनात्मक यौगिक हरे होते हैं और गहरे हरे रंग का **वैनैडियम डाइ आक्साइड**, VO_2, अम्ल में विलयित होकर नीले रंग का वैनैडिल आयन, VO^{++}, उत्पन्न करता है। नारंगी रंग का **वैनैडियम(V)आक्साइड**, V_2O_5, सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण की सम्पर्क विधि में उत्प्रेरक की भाँति प्रयुक्त किया जाता है। **ऐमोनियम मेटावैनैडेट**, NH_4VO_3, विलयन से पीले क्रिस्टलों के रूप में पृथक् हो जाता है और सम्पर्क विधि के लिये आवश्यक वैनैडियम (V) आक्साइड को तैयार करने में प्रयुक्त होता है।

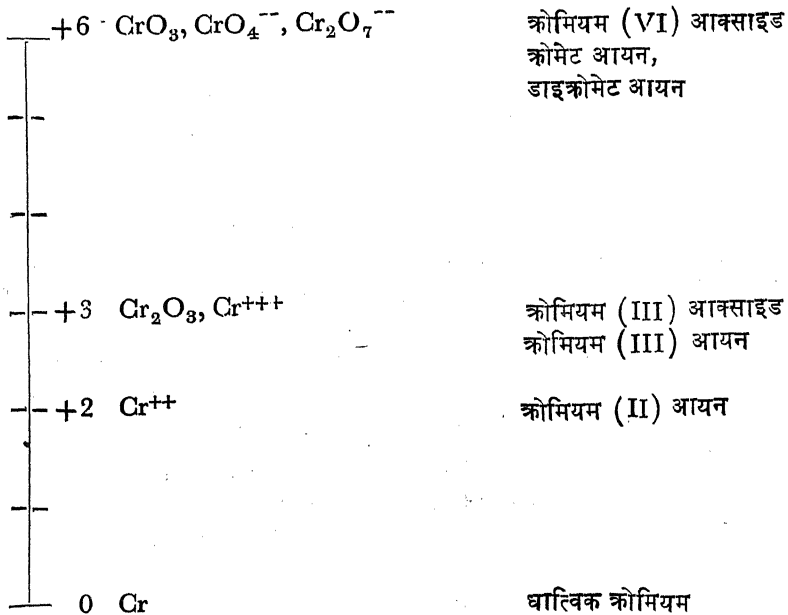
नियोबियम (कोलम्बियम) तथा **टैंटलम** सामान्यतः **कोलम्बाइट**, $FeCb_2O_6$, तथा **टैंटलाइट**, $FeTa_2O_6$, खनिजों के रूप में साथ-साथ पाये जाते हैं। नियोबियम का थोड़ा उपयोग मिश्र इस्पात के एक रचक के रूप में होता है। **टैंटलम कार्बाइड**, TaC, अत्यन्त कठोर होने के कारण उच्च वेग के कर्तन-औजारों के बनाने में प्रयुक्त होता है।

प्रोटोऐक्टीनियम एक रेडियोऐक्टिव तत्व (अध्याय 32) है जो समस्त यूरनियम अयस्कों में सूक्ष्म मात्रा में पाया जाता है।

29–4 क्रोमियम

क्रोमियम की आक्सीकरण दशायें : क्रोमियम की प्रमुख आक्सीकरण अवस्थायें अगले रेखाचित्र में प्रदर्शित हैं। इसकी उच्चतम आक्सीकरण संख्या +6 है, जो आवर्त सारणी में इस तत्व की स्थिति के अनुकूल ही है।

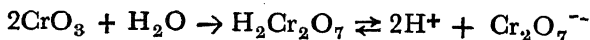
क्रोमियम के अयस्क : क्रोमियम का सबसे महत्वपूर्ण अयस्क **क्रोमाइट**, $FeCr_2O_4$, है। प्राचीन काल के वासियों को यह तत्व ज्ञात न था लेकिन 1798 ई० में लेड क्रोमेट, $PbCrO_4$, में जो प्रकृति में **क्रोकॉइट खनिज** नाम से पाया जाता है, इस तत्व की उपस्थिति देखी गई।

धात्विक क्रोमियम : क्रोमिक आक्साइड को धात्विक ऐल्यूमिनियम (अध्याय 25) द्वारा अपचित करके क्रोमियम धातु तैयार की जा सकती है। यौगिकों में विशेषत: जलीय विलयन में क्रोमिक अम्ल के विद्युतअपघटनी अपचयन द्वारा भी धात्विक क्रोमियम तैयार किया जाता है।

क्रोमियम एक नीलाभ कांतियुत रजत के समान श्वेत धातु है। यह अत्यन्त उच्च गलनांक, 1830° से०, वाली दृढ़ धातु है। इस उच्च गलनांक के ही कारण यह बड़ी-बड़ी तोपों में तप्त चूर्ण गैसों के द्वारा होने वाले अपक्षरण का अभिरोध करती है। यही कारण है कि तोपों के अस्तर कभी-कभी क्रोमियम द्वारा पट्टित होते हैं।

यद्यपि यह तत्व लोह की अपेक्षा अधिक विद्युत्‌घनात्मक है किन्तु आक्साइड की पतली तह से आच्छादित हो जाने के कारण यह सरलतापूर्वक निष्क्रियता के लक्षण प्रदर्शित करने लगता है जिसके कारण और अधिक रासायनिक आक्रमण से इसका बचाव हो जाता है। इस गुणधर्म तथा इसके मनमोहक रंग के ही कारण यह लोह तथा पीतल के बर्तनों, यथा टाँकों को पट्टित करने के लिये प्रयुक्त होता है।

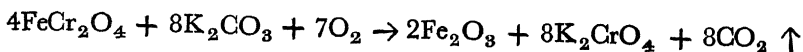
विद्युत् भट्टी में कार्बन द्वारा क्रोमाइट को अपचित करके लोह युक्त उच्च क्रोमियम मिश्रधातु, जिसे फेरोक्रोम कहते हैं, तैयार की जाती है। इसका उपयोग मिश्र इस्पातों के बनाने के लिये किया जाता है। क्रोमियम की मिश्रधातुयें, विशेषतः **मिश्र इस्पात** अत्यन्त महत्वपूर्ण हैं। क्रोमियम के इस्पात अत्यन्त कठोर, चर्मल तथा दृढ़ होते हैं। इनके ये गुणधर्म क्रोमियम के उच्च धात्विक संयोजकता (6) के कारण तथा असमान परमाणुओं के मध्य अन्तःक्रिया के कारण, जो प्राथमिक धातुओं की अपेक्षा मिश्रधातुओं को कठोरतर एवं अधिक चर्मल बना देते हैं, कहे जा सकते हैं। इनका उपयोग कवच की पट्टिका, प्रक्षेपणास्त्रों, तिजोरियों आदि में होता है। साधारण **निष्कलंकी इस्पात** में 14 से 18% क्रोमियम तथा सामान्यतः 8% निकेल रहता है।

क्रोमेट तथा डाइक्रोमेट : अपनी उच्चतम आक्सीकरण दशा (+ 6) में क्रोमियम कोई हाइड्रोक्साइड नहीं बनाता। इससे संगत आक्साइड, CrO_3, एक लाल पदार्थ है जो **क्रोमियम (VI) आक्साइड** कहलाता है और जिसमें अम्ल-जैसे गुणधर्म होते हैं। यह जल में विलयित होकर **डाइक्रोमिक अम्ल**, $H_2Cr_2O_7$, का लाल विलयन उत्पन्न करता है:—

$$2CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2Cr_2O_7 \rightleftharpoons 2H^+ + Cr_2O_7^{--}$$

डाइक्रोमिक अम्ल के लवण **डाइक्रोमेट** कहलाते हैं। इनमें डाइक्रोमेट आयन, $Cr_2O_7^{--}$ होता है। षट्संयोजी क्रोमियम से **क्रोमेट** लवणों की एक दूसरी श्रेणी भी बनती है जिनमें CrO_4^{--} आयन रहता है।

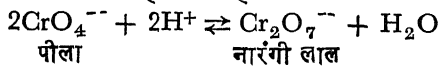
क्रोमेटों तथा डाइक्रोमेटों को ऐसी विधि से बनाया जाता है जिसकी सामान्य उपयोगिता किसी अम्लीय आक्साइड के लवणों के बनाने में होती है—यह विधि **किसी क्षारीय हाइड्रोक्साइड या कार्बोनेट के साथ संगलन** करने की है। खूब गरम करने से कार्बोनेट कार्बन डाइ आक्साइड खोकर समाधारीय आक्साइड की भाँति व्यवहार करने लगता है। सोडियम कार्बोनेट की तुलना में पोटैसियम कार्बोनेट को ही इस कार्य के लिए उपयुक्त समझा जाता है, क्योंकि जलीय विलयन से पोटैसियम क्रोमेट तथा डाइक्रोमेट दोनों ही भलीभाँति क्रिस्टलित हो जाते हैं और पुनः क्रिस्टलन द्वारा सरलतापूर्वक विशुद्ध किये जा सकते हैं जबकि संगत सोडियम लवण प्रस्वेद्य होते हैं और कठिनता से शुद्ध होते हैं।

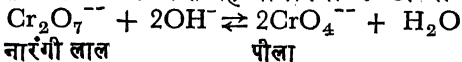
क्रोमाइट तथा पोटैसियम कार्बोनेट के विचूर्णित मिश्रण को वायु की उपस्थिति में खूब गरम करने से धीरे-धीरे **पोटैसियम क्रोमेट**, K_2CrO_4, बनाता है। वायु की आक्सिजन क्रोमियम को षट्घनात्मक दशा तक आक्सीकृत करती है और लोह को भी फेरिक आक्साइड में आक्सीकृत कर देती है :

$$4FeCr_2O_4 + 8K_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8K_2CrO_4 + 8CO_2 \uparrow$$

कभी-कभी ऐसी आक्सीकरण अभिक्रिया में किसी आक्सीकारक, यथा पोटैसियम नाइट्रट, KNO_3, अथवा पोटैसियम क्लोरेट, $KClO_3$, को मिला देने से सहायता मिलती है। पीले पोटैसियम क्रोमेट को जल में विलयित करके पुनः क्रिस्टलित किया जा सकता है।

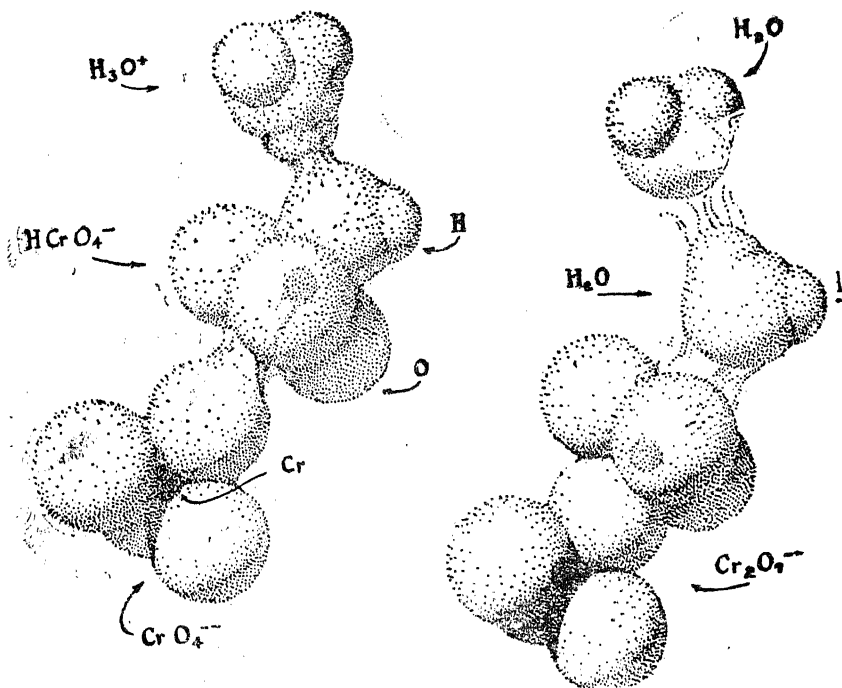
क्रोमेट आयन, CrO_4^{--}, वाले विलयन में किसी अम्ल, यथा सल्फ्यूरिक अम्ल, को

मिला देने से डाइइक्रोमेट आयन, $Cr_2O_7^{--}$, निर्मित होने के कारण विलयन पीले रंग से नारंगी लाल रंग का हो जाता है।

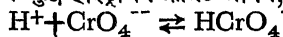
$$\underset{\text{पीला}}{2CrO_4^{--}} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{नारंगी लाल}}{Cr_2O_7^{--}} + H_2O$$

किसी समाधार के डालने से यह अभिक्रिया उलटी जा सकती है :

$$\underset{\text{नारंगी लाल}}{Cr_2O_7^{--}} + 2OH^- \rightleftharpoons \underset{\text{पीला}}{2CrO_4^{--}} + H_2O$$

साम्यावस्था में माध्यमिक अवस्था में* क्रोमेट आयन तथा डाइक्रोमेट आयन दोनों ही विलयन में विद्यमान रहते हैं।

क्रोमेट आयन की संरचना चतुष्फलकीय होती है। डाइक्रोमेट आयन बनने में दो हाइड्रोजन आयनों के संयोजन के कारण एक आक्सिजन आयन, O^{--} (जल के रूप में) का विलगाव होता है और दूसरे क्रोमेट आयन के एक आक्सिजन परमाणु द्वारा इसका प्रतिस्थापन होता है (देखिये चित्र 29.1)।

क्रोमेट और डाइक्रोमेट दोनों ही प्रबल आक्सीकारक हैं—अम्लीय विलयन में क्रोमियम सरलतापूर्वक +6 से +3 में अपचित हो जाता है। **पोटैसियम डाइक्रोमेट,** $K_2Cr_2O_7$, सुन्दर

चित्र 29·1 एक हाइड्रोजन क्रोमेट आयन, एक क्रोमेट आयन तथा एक हाइड्रोनियम आयन की अभिक्रिया द्वारा डाइक्रोमेट आयन तथा जल का बनना।

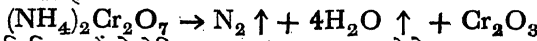
*विलयन में कुछ हाइड्रोजन क्रोमेट आयन, $HCrO_4^-$ भी उपस्थित रहते हैं :

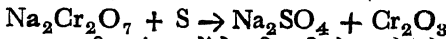
$$H^+ + CrO_4^{--} \rightleftharpoons HCrO_4^-$$

क्रिस्टलीय चमकीला लाल पदार्थ है जिसका प्रचुर प्रयोग रसायन तथा उद्योग में होता है। सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल में इस पदार्थ का अथवा क्रोमियम (VI) आक्साइड, CrO_3, का विलयन एक अत्यधिक प्रबल आक्सीकारक होता है जिसके कारण इसे प्रयोगशाला के काँच के बर्तनों को साफ करने के लिये प्रयुक्त किया जाता है।

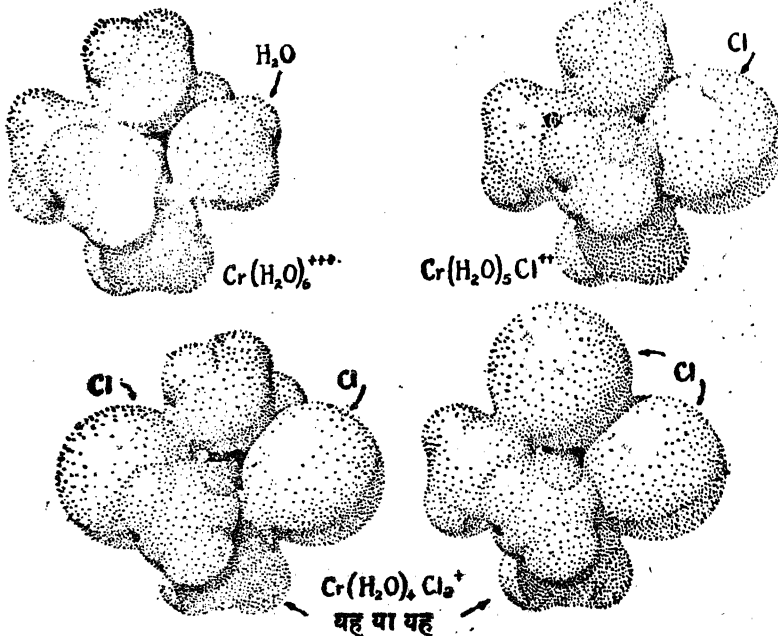
सोडियम डाइक्रोमेट, $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$, की वृहत् मात्रा का उपयोग खालों को कमा करके "क्रोमपाचित" चमड़ा प्राप्त करने के लिये किया जाता है। चमड़े के प्रोटीन के साथ क्रोमियम एक अविलेय यौगिक निर्मित करता है।

लेड क्रोमेट, $PbCrO_4$, एक चमकीला पीला, प्रायः अविलेय पदार्थ है जिसे रंजक (**क्रोम-पीत**) के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

त्रिघनात्मक क्रोमियम के यौगिक : पोटैसियम डाइक्रोमेट की ही तरह के एक लाल लवण, ऐमोनियम डाइक्रोमेट, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, को जब प्रज्ज्वलित किया जाता है, तो यह अपघटित होकर **क्रोमियम (III) आक्साइड,** Cr_2O_3, का हरा चूर्ण बनाता है :—

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2\uparrow + 4H_2O\uparrow + Cr_2O_3$$

इस अभिक्रिया में ऐमोनियम आयन द्वारा डाइक्रोमेट आयन का अपचयन होता है। सोडियम डाइक्रोमेट को गन्धक के साथ गरम करके फिर सोडियम सल्फेट को जल द्वारा अपक्षालित करके भी क्रोमियम (III) आक्साइड बनाया जाता है :—

$$Na_2Cr_2O_7 + S \rightarrow Na_2SO_4 + Cr_2O_3$$

यह अत्यन्त स्थायी एवं अम्लों के प्रति प्रतिरोधक है और इसका गलनांक अत्युच्च है। यह रंजक की भाँति (**क्रोम-हरित,** जो नोटों में हरी स्याही के रूप में लगा रहता है) प्रयुक्त होता है।

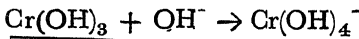
चित्र 29-2 अष्टफलकीय क्रोमिक संकर आयन।

जलीय विलयन में डाइक्रोमेट के अपचयन से **क्रोमियम (III) आयन,** Cr^{+++}, उत्पन्न होता है (वास्तव में यह हेक्साहाइड्रेटित आयन $[Cr(H_2O)_6]^{+++}$ होता है) जिसका रंग बैंगनी होता है। इस आयन के लवणों के सूत्र ऐल्यूमिनियम के लवणों के ही समान होते हैं। **क्रोम फिटकिरी,** $KCr(SO_4)_2.12H_2O$, के बड़े-बड़े बैंगनी अष्टफलकीय क्रिस्टल बनते है।

क्रोमियम (III) क्लोराइड, $CrCl_3.6H_2O$, के कई प्रकार के क्रिस्टल होते हैं जिनके रंग बैंगनी से हरे रंग तक परिवर्तित होते हैं और विलयनों के भी वही रंग होते हैं। ये विभिन्न रंग स्थायी संकर आयनों के निर्माण (चित्र 29.2) के कारण उत्पन्न होते है :—

$[Cr(H_2O)_6]^{+++}$	बैंगनी
$[Cr(H_2O)_5Cl]^{++}$	हरा
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$	हरा

इन संकर आयनों में से प्रत्येक में क्रोमियम आयन के साथ छः समूह (जल अणु तथा क्लोराइड आयन) संलग्न रहते हैं। क्रोमियम आयन को प्रबल आक्सीकारकों द्वारा, यथा क्षारीय विलयन में सोडियम पराक्साइड द्वारा, क्रोमेट आयन अथवा डाइक्रोमेट आयन में आक्सीकृत किया जा सकता है।

जब क्रोमियम (III) विलयन में ऐमोनियम हाइड्रोक्साइड अथवा सोडियम हाइड्रोक्साइड मिलाया जाता है तो पीत-धूसरित हरे गुम्फमय अवक्षेप के रूप में **क्रोमियम (III) हाइड्रोक्साइड** उपलब्ध होता है। यह अवक्षेप अधिक सोडियम हाइड्रोक्साइड में विलयित होकर **क्रोमाइट ऋणआयन,** $Cr(OH)_4^-$ बनाता है :—

$$\underline{Cr(OH)_3} + OH^- \rightarrow Cr(OH)_4^-$$

अतः क्रोमियम (III) हाइड्रोक्साइड एक उभयधर्मी हाइड्रोक्साइड है।

क्रोमियम (II) यौगिक : क्रोमियम (III) के विलयनों को अम्लीय विलयन में जिंक द्वारा अथवा किसी अन्य प्रबल अपचायक द्वारा **क्रोमियम (II) आयन,** Cr^{++}, या $[Cr(H_2O)_6]^{++}$, में अपचित किया जाता है, जो नीले रंग का होता है। यह विलयन तथा अन्य ठोस क्रोमियम (II) लवण अत्यन्त प्रबल अपचायक हैं अतः वायु से इनकी रक्षा करनी चाहिये।

परऑक्सि-क्रोमिक अम्ल : क्रोमियम का एक उपयोगी परीक्षण इस प्रकार है कि जिस विलयन में डाइक्रोमेट आयन हो उसमें सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाकर थोड़ा हाइड्रोजन पराक्साइड डाल दिया जाता है और इसके बाद कुछ ईथर मिलाकर हिला दिया जाता है। ईथर के नीले रंग से परआक्सि क्रोमिक अम्ल की उपस्थिति सूचित होती है। इस अम्ल का सूत्र अब भी अनिश्चित है।

29–5 क्रोमियम के सगोत्री

VIa समूह के तीन भारी तत्व, मालिब्डनम, टंगस्टन तथा यूरैनियम के महत्वपूर्ण विशिष्ट उपयोग मिलते हैं।

मालिब्डनम : मालिब्डनम का प्रमुख अयस्क **मालिब्डनाइट**, MoS_2, है जो विशेषत: कोलोरैडो में क्लिमैक्स के निकट एक वृहत् निक्षप में पाया जाता है। इस खनिज में चमकीली कृष्ण पट्टिकायें होती हैं जिनकी आकृति ग्रफाइट की तरह होती है।

मालिब्डनम धातु रेडियो नलिकाओं में तन्तु-आधारों के निर्माण तथा अन्य विशिष्ट उपयोगों में प्रयुक्त की जाती है। मिश्र इस्पातों का भी यह एक आवश्यक अवयव है।

मालिब्डनम का रसायन अत्यन्त जटिल है। यह +6, +5, +4, +3 तथा +2 आक्सीकरण संख्याओं वाले यौगिक निर्मित करता है।

मालिब्डनम(VI)आक्साइड एक पीत श्वेत पदार्थ है जो मालिब्डनाइट के जारण के उपरान्त प्राप्त होता है। यह क्षारों में विलयित होकर मालिब्डेट उत्पन्न करता है, जैसे कि **ऐमोनियम मालिब्डेट**, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ । यह आर्थोफास्फेटों को $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}.18H_2O$ के रूप में अवक्षेपित करने के लिये अभिकर्मक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

टंगस्टन : टंगस्टन (जो वोलफ्रैम भी कहलाता है) एक दृढ़ भारी धातु है जिसका गलनांक अत्युच्च (3,370° से०) है। इसके महत्वपूर्ण उपयोग हैं—विद्युत् प्रकाश बल्वों के तन्तुओं, स्फुलिग प्लगों में विद्युत् सम्पर्क विन्दुओं, एक्स किरण नलिकाओं में इलेक्ट्रान लक्ष्यों तथा टंगस्टन इस्पात में (जो अत्यन्त तप्त होने पर भी अपनी कठोरता को स्थिर रखता है) उच्च गति के मशीनीकरण के लिये काटने वाले औजारों निर्माण।

टंगस्टन के प्रमुख अयस्क शीलाइट, $CaWO_4$, तथा वोलफ्रैमाइट, $(Fe,Mn)WO_4$, हैं।*

टंगस्टन के जो यौगिक बनते हैं उनमें इसकी आक्सीकरण संख्या +6 (टंगस्टेट जिनमें उपयुक्त खनिज भी सम्मिलित है) +5, +4, +3 तथा +2 होती है। **टंगस्टन, कार्बाइड**, WC, अत्यन्त कठोर यौगिक है जो उच्च वेग के औजारों की काटने वाली कोर के बनाने में प्रयुक्त होता है।

यूरैनियम : क्रोमियम समूह की विरलतम धातु यूरैनियम है। इसके प्रमुख अयस्क **पिचब्लेंड**, U_3O_8, तथा **कार्नोटाइट**, $K_2U_2V_2O_{12}.3H_2O$, हैं। इसकी सबसे अधिक महत्वपूर्ण आक्सीकरण अवस्था +6 है (**सोडियम डाइयूरैनेट**, $Na_2U_2O(OH)_{12}$; **यूरैनिल नाइट्रेट**, $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$, इत्यादि)।

सन् 1942 के पूर्व यूरैनियम के कोई महत्वपूर्ण उपयोग ज्ञात न थे—इसका प्रमुख उपयोग काँच तथा कंचिकाओं में हरित-पीत रंग प्रदान करने के लिये होता था। किन्तु इस धातु के प्रथम पृथक्करण के ठीक एक सौ वर्ष बाद सन् 1942 में यूरैनियम समस्त तत्वों में सर्वाधिक महत्वपूर्ण तत्व बन गया। इसी वर्ष यह खोज की गई कि यूरैनियम को उस नाभिकीय ऊर्जा का स्रोत बनाया जा सकता है जो मनुष्य की इच्छानुसार विशाल मात्रा में उन्मुक्त हो सकती है।

नाभिकीय विखंडन : साधारण यूरैनियम में दो समस्थानिक † होते हैं, U^{238} (99.3%) तथा U^{235} (0.7%)। जब कोई न्यूट्रान U^{235} नाभिक से टकराता है तो वह इससे संयोग करके U^{236} नाभिक बनाता है। यह नाभिक अस्थायी होता है और तुरन्त ही दो बडे खंडों एवं कई न्यूट्रानों में खण्डित होकर स्वत: अपघटित हो जाता है। इन

* (Fe, Mn) WO_4 सूत्र का अर्थ है अनिश्चित अनुपात में $FeWO_4$ तथा $MnWO_4$ का ठोस विलयन।

† एक तृतीय समस्थानिक U^{234} की भी सूक्ष्म मात्रा 0.006% वर्तमान रहती है।

दोनों खण्डों में से प्रत्येक स्वयं ही एक परमाणु-नाभिक होता है और इनकी परमाणु संख्याओं का योग 92 होता है, जो यूरैनियम की परमाणु संख्या है ।

इस नाभिकीय विखण्डन के साथ-साथ अत्यधिक मात्रा में ऊर्जा का उत्सर्जन होता है—प्रति ग्राम-परमाणु यूरैनियम (235 ग्राम यूरैनियम) के अपघटन से लगभग 5×10^{12} कैलारी* । यह समान भार के कोयले के जलने से मुक्त ऊष्मा से लगभग 2,500,000 गुनी एवं समान भार के नाइट्रोग्लिसरिन के विस्फोट से मुक्त ऊष्मा की 12,000,000 गुनी है । ये उच्च संख्यायें ऊर्जा के स्रोत के रूप में यूरैनियम की महत्ता की ओर संकेत करती हैं—एक टन यूरैनियम (युद्ध पूर्व इसका मूल्य लगभग 5000 डालर) 2,500,000 टन कोयले के बराबर ऊर्जा उत्पन्न कर सकता है और कोयले के स्थान पर यूरैनियम तथा अन्य विखण्डनीय तत्वों के व्यवहार से कोयला-उत्खनन उद्योग, जो अधुना आवश्यक है, अन्ततः अवांच्छित सिद्ध हो सकता है ।

गुरुतर यूरैनियम समस्थानिक, U^{238} का भी विखण्डन हो सकता है किन्तु अप्रत्यक्ष मार्ग द्वारा ही—परायूरैनियम तत्वों के मार्ग द्वारा ही सम्भव है। इन तत्वों की विवेचना अध्याय 32 में दी गई है।

29–6 मैंगनीज

मैंगनीज की आक्सीकरण दशायें

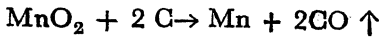
मैंगनीज की प्रमुख आक्सीकरण दशायें निम्न आरेख द्वारा प्रदर्शित की गई हैं :

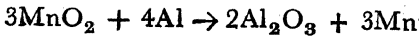
† आइंस्टीन समीकरण, $E = mc^2$ (E = ऊर्जा, m = द्रव्यमान, c = प्रकाशवेग) के अनुसार ऊर्जा की इस मात्रा का भार लगभग 0.25 ग्राम है। विखण्डन से प्राप्त पदार्थ U^{235} के ग्राम-परमाणु से 0.25 ग्राम कम होगा।

उच्चतम आक्सीकरण संख्या, +7, आवर्त सारणी में इस तत्व की उपस्थिति के अनुसार है (समूह VIIa) ।

मैंगनीज के अयस्क : मैंगनीज का प्रमुख अयस्क **पाइरोलुसाइट**, MnO_2, है। पाइरोलुसाइट एक कृष्ण पिंडाकार खनिज के रूप में तथा अत्यन्त सूक्ष्म श्याम चूर्ण के रूप में भी पाया जाता है। इसके कम महत्वपूर्ण अयस्क हैं—ब्रानाइट, Mn_2O_3 (कुछ सिलिकेट के साथ), मैंगैनाइट, $MnO(OH)$, तथा रोडोक्रोसाइट, $MnCO_3$ ।

धात्विक मैंगनीज : मैंगनीज डाइआक्साइड को कार्बन द्वारा अपचित करके अशुद्ध मैंगनीज प्राप्त किया जा सकता है :—

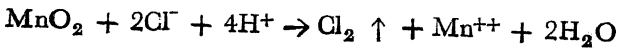
$$MnO_2 + 2\,C \rightarrow Mn + 2CO \uparrow$$

ऐल्यूमिनो-ऊष्मीय विधि द्वारा भी मैंगनीज तैयार किया जाता है :—

$$3MnO_2 + 4Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Mn$$

मैंगनीज मिश्र-इस्पातों का निर्माण समान्यत: विशिष्ट उच्च मैंगनीज मिश्रधातुओं से होता है जिन्हें लोह तथा मैंगनीज के मिश्रित आक्साइडों को एक वात-भट्टी में (देखिये अध्याय 27) अपचित करके तैयार किया जाता है। उच्च-मैंगनीज मिश्रधातुयें (70-80% Mn तथा 20 से 30% Fe) **फेरोमैंगनीज** कहलाती हैं और निम्न मैंगनीज मिश्रधातुयें (10 से 30% Mn) **स्पीजेलीजन** कहलाती हैं।

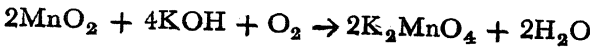
मैंगनीज गुलाबी आभा वाला एक रजत-धूसर धातु है। यह धातु सक्रिय होती है और ठंडे जल से भी हाइड्रोजन को विस्थापित कर देती है। इसका प्रमुख उपयोग मिश्र-इस्पात के उत्पादन में किया जाता है ।

मैंगनीज डाइआक्साइड : चतु:धनात्मक मैंगनीज का एकमात्र महत्वपूर्ण यौगिक मैंगनीज डाइ आक्साइड (पाइरोलुसाइट) है। इस पदार्थ के कई उपयोग हैं जिनमें से अधिकांश इसकी आक्सीकारक (Mn^{+4} से Mn^{+2} में परिवर्तन होता है) अथवा अपचायक (Mn^{+4} से Mn^{+6} या Mn^{+7} में परिवर्तन) क्रिया पर अवलम्बित हैं।

मैंगनीज डाइ आक्साइड हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को मुक्त क्लोरीन में आक्सीकृत कर देता है और इसी कार्य के लिये यह प्रयुक्त भी होता है :

$$MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow Cl_2 \uparrow + Mn^{++} + 2H_2O$$

इसकी आक्सीकरण क्षमता के कारण ही साधारण शुष्क सेल में भी (अध्याय 10) इसका प्रयोग होता है।

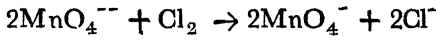
मैंगनेट तथा परमैंगनेट : जब मैंगनीज डाइआक्साइड को वायु की उपस्थिति में पोटैसियम हाइड्रोक्साइड के साथ गरम किया जाता है तो यह **पोटैसियम मैंगनेट**, K_2MnO_4, में आक्सीकृत हो जाता है :

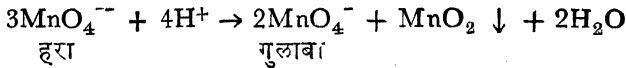
$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

पोटैसियम मैंगनेट एक हरा लवण है जिसे जल की अल्प मात्रा में विलयित करके एक नीला विलयन प्राप्त किया जा सकता है जिसमें पोटैसियम आयन तथा **मैंगनेट आयन**, MnO_4^{--}, होते हैं। मैंगनेट ही Mn^{+6} के एकमात्र यौगिक हैं। ये शक्तिशाली आक्सीकारक होते हैं और कुछ सीमा तक रोगाणुनाशक के रूप में प्रयुक्त किये जाते हैं।

मैंगनेट आयन को **परमैंगनेट आयन,** MnO_4^-, में आक्सीकृत किया जा सकता है जिसमें Mn^{+7} होता है। इस प्रक्रम की इलेक्ट्रान अभिक्रिया इस प्रकार है:

$$MnO_4^{--} \rightarrow MnO_4^- + e^-$$

व्यावहारिक रूप में यह आक्सीकरण या तो विद्युत्‌अपघटनी विधि से (कैथोडिक आक्सीकरण द्वारा) अथवा क्लोरीन के उपयोग द्वारा सम्पन्न किया जाता है :

$$2MnO_4^{--} + Cl_2 \rightarrow 2MnO_4^- + 2Cl^-$$

इसके लिए स्वत: आक्सी-अपचयन प्रक्रम भी प्रयुक्त होता है--मैंगनेट आयन क्षारीय विलयन में स्थायी होता है किन्तु उदासीन अथवा अम्लीय विलयन में स्थायी नहीं होता। अत: मैंगनेट विलयन में किसी भी अम्ल, यहाँ तक कि कार्बन डाइ आक्साइड (कार्बोनिक अम्ल) के मिलाये जाने पर परमैंगनेट आयन का उत्पादन और मैंगनीज डाइ आक्साइड का अवक्षेपण हो जाता है:--

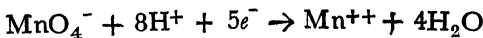
$$\underset{\text{हरा}}{3MnO_4^{--}} + 4H^+ \rightarrow \underset{\text{गुलाबी}}{2MnO_4^-} + MnO_2 \downarrow + 2H_2O$$

जब नीललोहित विलयन तथा भूरे अथवा कृष्ण अवक्षेप के मिश्रण में हाइड्रोक्साइड मिलाया जाता है तो पुन: एक स्वच्छ हरा विलयन बनता है जिससे यह प्रदर्शित होता है कि यह अभिक्रिया उत्क्रमणीय है।

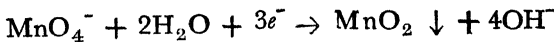
यह अभिक्रिया ल शातलिए सिद्धान्त के दूसरे उदाहरण का काम देती है--हाइड्रोजन आयन के संयोजन से, जो समीकरण के बाईं ओर होता है, यह अभिक्रिया दाहिनी ओर विचलित हो जाती है।

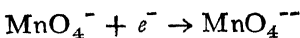
पोटैसियम परमैंगनेट, $KMnO_4$

यह मैंगनीज का सर्वाधिक महत्वपूर्ण रासायनिक यौगिक है। यह गहरे नीललोहित लाल समपार्श्व (प्रिज्म) बनाता है जो सुगमता से जल में विलयित होकर एक गहरे गुलाबी रंग का विलयन प्रदान करते हैं। यह परमैंगनेट आयन का अभिलक्षणिक रंग है। यह एक शक्तिशाली आक्सीकारक है जिसका प्रयोग रोगाणुनाशक के रूप में होता है। यह विशेष रूप से वैश्लेषिक रसायन का एक महत्वपूर्ण रासायनिक अभिकर्मक है।

अम्लीय विलयन में अपचयन करने पर परमैंगनेट आयन पाँच इलेक्ट्रान ग्रहण करके मैंगनीज(II) आयन बनाता है :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{++} + 4H_2O$$

उदासीन अथवा क्षारीय विलयन में यह तीन इलेक्ट्रान ग्रहण करके मैंगनीज डाइ आक्साइड का अवक्षेप बनाता है :

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 \downarrow + 4OH^-$$

सान्द्र समाधारीय विलयन में एक इलेक्ट्रान-अपचयन द्वारा मैंगनेट आयन उत्पन्न किया जा सकता है :

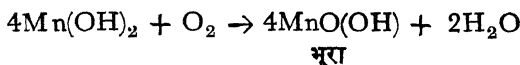
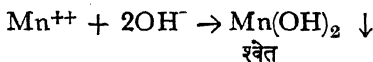
$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{--}$$

परमैंगनिक अम्ल, $HMnO_4$, एक सान्द्र अम्ल है जो अत्यन्त अस्थायी होता है। इसके ऐनहाइड्राइड, **मैंगनीज (VII) आक्साइड,** को पोटैसियम परमैंगनेट तथा सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा तैयार किया जा सकता है :

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O$$

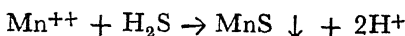
यह एक अस्थायी गहरा भूरा तैल-जैसा द्रव है।

त्रिधनात्मक मैंगनीज : मैंगनीज (III) आयन, Mn^{+++}, एक प्रबल आक्सीकारक है किन्तु इसके लवण महत्वपूर्ण नहीं हैं। अविलेय आक्साइड, Mn_2O_3, तथा इसका अवक्षेप MnO(OH), दोनों स्थायी हैं। जब मैंगनीज (II) आयन को वायु की उपस्थिति में मैंगनीज हाइड्रोक्साइड, $Mn(OH)_2$, के रूप में अवक्षेपित किया जाता है तो प्राप्त श्वेत हाइड्रेट, तीव्रता से एक भूरे यौगिक, MnO(OH), में आक्सीकृत हो जाता है :

$$Mn^{++} + 2OH^- \rightarrow \underset{\text{श्वेत}}{Mn(OH)_2} \downarrow$$

$$4Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow \underset{\text{भूरा}}{4MnO(OH)} + 2H_2O$$

मैंगनीज (II) आयन तथा इसके लवण : मैंगनीज (II) आयन, Mn^{++}, अथवा $[Mn(H_2O)_6]^{++}$ मैंगनीज का स्थायी धनायनिक रूप है। जलयोजित आयन पीले गुलाबी लाल रंग का होता है। इसके प्रतिनिधि लवण $Mn(NO_3)_2.6H_2O, MnSO_4.7H_2O$, तथा $MnCl_2.4H_2O$ है। ये लवण तथा **रोडोक्रोसाइट खनिज,** $MnCO_3$, गुलाबी नीललोहित अथवा गुलाबी लाल रंग के होते हैं। रोडोक्रोसाइट के क्रिस्टल कैल्साइट के समाकृतिक होते हैं।

हाइड्रोजन सल्फाइड के साथ मैंगनीज (II) आयन **मैंगनीज सल्फाइड,** MnS, का माँस के रंग का अवक्षेप निर्मित करता है :—

$$Mn^{++} + H_2S \rightarrow MnS \downarrow + 2H^+$$

29–7 अम्ल निर्मायक तथा समाधार निर्मायक आक्साइड तथा हाइड्रोक्साइड

क्रोमियम तथा मैंगनीज ऐसे तत्व हैं जो धात्विक आक्साइडों तथा हाइड्राक्साइडों के अम्लीय तथा समाधारीय गुणधर्मों सम्बन्धी सामान्य नियमों के दृष्टान्त प्रस्तुत करते हैं।

1. **किसी तत्व के आक्साइड उच्चतर आक्सीकरण दशाओं में अम्ल निर्मित करने की प्रवृत्ति दिखाते हैं।**

2. **किसी तत्व के निम्नतर आक्साइड समाधार निर्मित करना चाहते हैं।**

3. **माध्यमिक आक्साइड उभयधर्मी हो सकते हैं, अर्थात् वे या तो अम्ल-निर्मायक होंगे अथवा समाधार निर्मायक आक्साइडों की भाँति आचरण करेंगे।**

क्रोमियम का उच्चतम आक्साइड, क्रोमियम (VI) आक्साइड, अम्लीय है और क्रोमेट तथा डाइक्रोमेट निर्मित करता है। इसका निम्नतम आक्साइड, CrO, समाधारीय है जो

क्रोमियम (II) आयन, Cr^{++} तथा इसके लवण निर्मित करता है। माध्यमिक आक्सीकरण दशा को प्रदर्शित करने वाला क्रोमियम (III) हाइड्रोक्साइड $Cr(OH)_3$ उभयधर्मी है। यह अम्लों के साथ क्रोमियम (III) आयन के लवण बनाता है, यथा क्रोमियम (III) सल्फेट, $Cr_2(SO_4)_3$, और सान्द्र समाधार के साथ यह विलयित होकर क्रोमाइट आयन, $Cr(OH)_4^-$, निर्मित करता है।

इसी प्रकार MnO_4^- तथा MnO_4^{--} ऋणआयनों द्वारा मैंगनीज की +7 तथा +6 ये दो उच्चतम आक्सीकरण दशायें प्रदर्शित होती हैं और Mn^{++} तथा Mn^{+++} धनायनों द्वारा दो निम्नतम दशायें प्रदर्शित होती हैं। माध्यमिक दशा, +4, अस्थायी होती है (MnO_2 यौगिक के अतिरिक्त) और क्षीणतः उभयधर्मी भी।

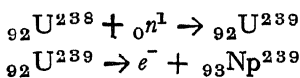
आप चाहें तो अन्य तत्वों के आक्साइडों के गुणधर्मों पर विचार करते हुये ऊपर दिये गये नियमों की पुष्टि कर सकते हैं।

29–8 मैंगनीज के सगोत्री

टेकनीशियम : तत्व-43 के किसी स्थायी समस्थानिक का अस्तित्व नहीं है। सेग्रे तथा उनके सहयोगियों ने, जिन्होंने इस तत्व का नामकरण टेकनीशियम किया है, और जिसका संकेत Tc है, रेडियोऐक्टिव समस्थानिकों की अल्प मात्रा तैयार की है।

रेनियम : रेनियम तत्व, जिसकी परमाणु संख्या 75 है, सन् 1925 में वाल्टर नोडाक तथा इडा टाके नामक दो जर्मन रसायनज्ञों द्वारा खोज निकाला गया। रेनियम का प्रमुख यौगिक पोटैसियम पररेनेट, $KReO_4$, है जो रंगविहीन होता है। अन्य यौगिकों में +7 से लेकर −1 की समस्त आक्सीकरण संख्यायें प्रदर्शित होती हैं—इसके उदाहरण हैं : Re_2O_7, ReO_3, $ReCl_5$, ReO_2, Re_2O_3, $Re(OH)_2$।

नेप्चूनियम : नेप्चूनियम, जिसकी तत्व संख्या 93 है, सर्वप्रथम 1940 ई० में ई० एम० मैकमिलन तथा पी० एच० एबेलसन द्वारा कैलीफोर्निया विश्वविद्यालय में U^{238} पर न्यूट्रान की अभिक्रिया द्वारा पहले U^{239} उत्पन्न करके और फिर इस नाभिक में से एक इलेक्ट्रान उत्सर्जन द्वारा परमाणु संख्या में 1 की वृद्धि करके, तैयार किया गया

$$_{92}U^{238} + {}_0n^1 \rightarrow {}_{92}U^{239}$$
$$_{92}U^{239} \rightarrow e^- + {}_{93}Np^{239}$$

नेप्चूनियम का महत्व प्लूटोनियम के उत्पादन में अन्तर्वर्ती माध्यमिक पदार्थ के रूप में है (अध्याय 32)।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य एवं शब्द

टाइटैनियम, वैनैडियम, क्रोमियम तथा मैंगनीज और इनके सगोत्रियों की इलेक्ट्रानीय संरचनायें।

टाइटैनियम धातु, रुटाइल, इल्मेनाइट, टाइटैनियम डाइआक्साइड, टाइटैनियम टेट्राक्लोराइड। जिर्कोनियम, जिर्कान। हैफनियम, थोरियम, थोराइट, मोनैजाइट बालू, थोरियम डाइआक्साइड।

वैनैडियम, वैनैडियम इस्पात, वैनैडीनाइट, कार्नोटाइट, V_2^{++}, $KV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, VO_2, VO^{++}, V_2O_5 (सल्फ्यूरिक अम्ल बनाने की सम्पर्क विधि में उत्प्रेरक की भाँति प्रयुक्त), NH_4VO_2। नियोबियम, टैंटैलम, कोलम्बाइट, टैंटैलाइट, टैंटैलम कार्बाइड।

क्रोमियम की आक्सीकरण दशायें—+2, +3, तथा +6। क्रोमियम के अयस्क—क्रोमाइट, $FeCr_2O_8$, तथा क्रोकायट, $PbCrO_4$,। क्रोमियम धातु तथा इसकी मिश्रधातुयें—फेरोक्रोम, मिश्र इस्पात, निष्कलंकी इस्पात। क्रोमियम (VI) आक्साइड, क्रोमिक अम्ल, डाइक्रोमिक अम्ल, पोटैसियम क्रोमेट, पोटैसियम डाइक्रोमेट, सोडियम क्रोमेट, लेड क्रोमेट।

आयन तथा डाइक्रोमेट आयन के मध्य साम्यावस्था। क्रोमपाचित चमड़ा। क्रोमियम (III) आक्साइड (क्रोम हरित), क्रोमियम (III) आयन, क्रोम फिटकिरी, क्रोमियम (III) क्लोराइड, क्रोमियम (III) हाइड्रोक्साइड, क्रोमाइट आयन। क्रोमियम (II) यौगिक। परआक्सि-क्रोमिक अम्ल।

मालिब्डनम और उसके उपयोग। मालिब्डनाइट, मालिब्डनम ट्राइआक्साइड, ऐमोनियम मालिब्डेट। टंगस्टन और उसके उपयोग। शीलाइट, $CaWO_4$, तथा वोल्फ्रामाइट $(Fe, Mn)WO_4$। टंगस्टन कार्बाइड। यूरैनियम तथा उसके अयस्क—पिचब्लेंड, कार्नोटाइट। सोडियम डाइयूरैनेट, यूरैनिल नाइट्रेट, नाभिकीय विखण्डन।

मैंगनीज की आक्सीकरण दशायें—+2, +3, +4, +6 तथा +7। मैंगनीज के अयस्क—पाइरोलुसाइट, ब्रानाइट, मैंगेनाइट, रोडोक्रोसाइट। मैंगनीज तथा उसकी मिश्रधातुयें—मिश्र-इस्पात, फेरोमैंगनीज, स्पाइजलीजन। मैंगनीज डाइ आक्साइड, पोटैसियम मैंगनेट, मैंगनेट आयन, पोटैसियम परमैंगनेट, परमैंगनेट आयन, मैंगनीज (VII) आक्साइड, मैंगनीज (II) आयन तथा इसके लवण।

आवर्त सारणी में स्थिति के अनुसार अम्ल निर्मायक तथा समाधार निर्मायक आक्साइड तथा हाइड्रोक्साइड। उभयधर्मी हाइड्रोक्साइड।

मैंगनीज के सगोत्री—टेकनीशियम, रेनियम तथा नेप्चूनियम।

अभ्यास

29.1 इलेक्ट्रानीय संरचना के अनुसार टाइटैनियम, वैनैडियम, क्रोमियम तथा मगनीज की आक्सीकरण दशाओं की विवेचना कीजिये। द्विधनात्मक आयन निर्मित करने में कौन से इलेक्ट्रान विलग होते हैं? कौन से इलेक्ट्रान उच्चतम आक्सीकरण दशाओं को निर्धारित करते हैं?

29.2 शुष्क भूभाग के ऊपर की अपेक्षा सागर के ऊपर धूम पटल निर्मित करने में $TiCl_4$ क्यों अधिक प्रभावी है? इसकी व्याख्या कीजिये।

29.3 क्रोमियम तथा मैंगनीज के विभिन्न महत्वपूर्ण आक्सीकरण स्तरों के प्रतिनिधि यौगिकों को सूचीबद्ध करते हुये एक आरेख खींचिये ।

29.4 अम्लीय विलयन में डाइक्रोमेट आयन को अपचित करने पर कौन सा अपचयन अभिक्रियाफल बनता है ? जब अम्लीय विलयन में परमैंगनेट आयन अपचित किया जाता है तो ? जब परमैंगनेट आयन को समाधारीय विलयन में अपचित किया जाता है तो ? तीनों दशाओं के लिये इलेक्ट्रान अभिक्रियायें लिखिये ।

29.5 निम्नांकित द्वारा डाइक्रोमेट आयन के अपचयन के समीकरण लिखिये :

(क) सल्फर डाइ आक्साइड ।

(ख) एथिल एलकोहल, C_2H_5OH, जो ऐसीटऐल्डीहाइड, CH_3CHO, में आक्सीकृत हो जाता है ।

(ग) आयोडाइड आयन जो आयोडीन में आक्सीकृत हो जाता है।

29.6 क्रोमाइट ($FeCr_2O_4$), पोटैसियम कार्बोनेट तथा पोटैसियम क्लोरेट (जो पोटैसियम क्लोराइड बनाता है) इन तीनों के मिश्रण को संगलित करने पर जो रासायनिक क्रिया घटित होती है उसका समीकरण लिखिये ।

29.7 पोटैसियम हाइड्रोक्साइड, वायु तथा कार्बन डाइ आक्साइड को उपयोग में लाते हुये मैंगनीज डाइआक्साइड से पोटैसियम मैंगनेट तथा पोटैसियम परमैंगनेट तैयार करने के रासायनिक समीकरण लिखिये ।

29.8 किस गुणधर्म के कारण टंगस्टन विद्युत् प्रकाश बल्बों में तन्तु-पदार्थ के रूप में प्रयुक्त होने के योग्य समझा जाता है ?

29.9 बैरियम क्रोमेट, $BaCrO_4$, जल में अत्यल्प विलेय है और बैरियम डाइक्रोमेट, $BaCr_2O_7$, जल में विलेय है । Ba^{++} आयन के मिलाने से CrO_4^{--} तथा $Cr_2O_7^{--}$ दोनों से युक्त विलयन की साम्यावस्था पर क्या प्रभाव होगा ?
नोट :—$2H^+ + 2CrO_4^{--} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{++} + H_2O$

29.10 यूरैनियम के दो सर्वाधिक महत्वपूर्ण आक्सीकरण स्तर +4 तथा +6 हैं । इनमें से आप किस स्तर में अधिक अम्लीय गुणधर्म होने की आशा करते हैं ?

29.11 अम्लीय विलयन में जिंक द्वारा क्रोमियम (III) आयन के अपचयन का समीकरण लिखिये ।

29.12 निम्न धातुओं में से प्रत्येक के एक अयस्क का नाम तथा उसका सूत्र दीजिये :

क्रोमियम, मैंगनीज, मालिब्डनम, टंगस्टन, यूरैनियम ।

29.13 एकमात्र यौगिक जिनमें लोह की आक्सीकरण संख्या +6 होती है, फेरेट है, यथा पोटैसियम फेरेट, K_2FeO_4 । क्या इस यौगिक तथा फेरस और फरिक लवणों का निर्माण आक्साइडों के अम्लीय तथा समाधारीय आचरण के अनुकूल है अथवा नहीं ?

29.14 क्या आप इसकी व्याख्या कर सकते हैं कि वैनैडियम आक्साइड, VO, अम्लों में सरलतापूर्वक क्यों विलयित हो जाता है और क्षारों में नहीं जबकि V_2O_5 क्षारों में विलयित हो जाता है।

संदर्भ

जे० सी० हैकनी द्वारा लिखित—"टैकनीशियम—तत्व 43" शीर्षक लेख—जर्न० केमि० एजु०, 1951, **28**, 186।

खण्ड ६

कार्बनिक रसायन, जैव रसायन तथा नाभिकीय रसायन

इस पुस्तक के इस अन्तिम खण्ड में रसायन की दो बिल्कुल असम्बद्ध शाखाओं पर लिखे गये अध्याय हैं।

अध्याय 30 का शीर्षक कार्बनिक रसायन है और अध्याय 31 का जीव रसायन। कार्बनिक रसायन को कार्बन के यौगिकों के रसायन के रूप में पारिभाषित किया जाता है जिसमें सामान्यतः धातु कार्बाइड, कार्बोनेट तथा अन्य कुछ यौगिक सम्मिलित नहीं किये जाते। कार्बन के कुछ यौगिकों की विवेचना अध्याय 7 में पहले ही दी जा चुकी है। इसके अतिरिक्त भी इस पुस्तक में सैद्धान्तिक विवेचनाओं के सम्बन्ध में अनेक कार्बनिक यौगिकों का उल्लेख हुआ है, उदाहरणार्थ, अध्याय 11 में सहसंयोजकता तथा इलेक्ट्रानीय संरचना के वर्णन के प्रसंग में। अब अध्याय 30 तथा 31 में कार्बन के यौगिकों की विवेचना होगी जिनमें उन यौगिकों पर विशेष ध्यान दिया जावेगा जो जीवित प्राणियों में पाये जाते हैं अथवा बीसवीं शती की सभ्यता के लिये महत्वपूर्ण हैं।

कार्बनिक रसायन विज्ञान अत्यन्त विस्तृत है अतः इन दो अध्यायों में अल्प संख्यक तथ्यों को प्रस्तुत करने का चुनाव सर्वथा ऐच्छिक है। इसमें कोई सन्देह नहीं कि अपने परवर्ती जीवन में आप कार्बनिक रसायन सम्बन्धी अनेक तथ्य सीख सकते हैं, विशेषतः तब जब आपने कतिपय मूलभूत सिद्धान्तों को भलीभाँति समझ लिया हो। सम्भवतः इन सिद्धांतों में से सबसे महत्वपूर्ण यह है कि सामान्यतः कार्बनिक यौगिकों के अणुओं में कार्बन परमाणुओं की एक श्रृंखला या ढाँचा रहता है (अन्य परमाणुओं के साथ, विशेष रूप से हाइड्रोजन, नाइट्रोजन तथा आक्सिजन के साथ) और कार्बनिक रसायनज्ञ तथा पशु एवं पौदे कतिपय अभिकर्मकों के सहारे किसी एक कार्बनिक पदार्थ के अणुओं को भलीभाँति से सम्बद्ध किसी अन्य पदार्थ के अणुओं में परिवर्तित कर सकते हैं।

मनुष्य शरीर तथा अन्य जीवित प्राणियों को निर्मित करने वाले रासायनिक पदार्थों की विस्तृत जानकारी अध्याय 31 में दी गई है। इस अध्याय में जीवित प्राणियों में होने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं की विवेचना, मनुष्य की आहार-आवश्यकतायें तथा औषधियों की संरचना एवं उनके प्रभाव समाविष्ट हैं।

यह पुस्तक परमाणुओं के नाभिकों की संरचना तथा उनकी अभिक्रियाओं से सम्बन्धित अध्याय पर समाप्त होती है। पिछले पच्चीस वर्षों में नाभिकीय रसायन ने काफी उन्नति की है। इस उन्नति के कारण नवीन तत्वों का उत्पादन हुआ है जिनमें से कुछेक चिकित्सा और प्रविधि तथा विज्ञान में भी उपयोगी हैं। ऊर्जा के स्रोत के रूप में नाभिकीय अभिक्रियाओं के उपयोग की इतनी सम्भावनायें हैं कि नाभिकीय विज्ञान के महत्व को आँक पाना कठिन है।

३०

कार्बनिक रसायन

30-1 कार्बनिक रसायन की प्रकृति एवं उसका विस्तार

कार्बनिक रसायन कार्बन के यौगिकों का रसायन है। यह अत्यन्त विशाल विषय है--पहले से ही रासायनिक साहित्य में लगभग पाँच लाख विभिन्न कार्बनिक यौगिकों की सूचना और उनका विवरण दिया जा चुका है। इनमें से अनेक पदार्थ तो सजीव द्रव से पृथक्कृत हो चुके हैं और इससे भी अधिक संख्या में प्रयोगशाला में रसायनज्ञों द्वारा संश्लिष्ट (उत्पादित) किये गये हैं।

अध्याय 7 में प्रकृति में कतिपय कार्बनिक यौगिकों (हाइड्रोकार्बन, ऐलकोहल, हाइड्रोकार्बन के क्लोरीन व्युत्पन्न तथा कार्बनिक अम्ल) की उपस्थिति, उनके तैयार करने की विधि, संघटन, संरचना, गुणधर्म तथा उनके उपयोग की विवेचना की जा चुकी है। इस विवेचना को हम अगले अनुभागों में चालू रखेंगे जिसमें प्राकृतिक पदार्थों पर, विशेषतया पौदों से उपलब्ध उपयोगी पदार्थों एवं जनोपयोगी संश्लिष्ट पदार्थों पर विशेष बल दिया जावेगा। फिर भी कार्बनिक रसायन के कई विशाल अंगों की कोई भी विवेचना नहीं दी जावेगी। इनमें प्रकृति में पाये जाने वाले यौगिकों के पृथक्करण एवं विशुद्धीकरण की विधियाँ, विश्लेषण तथा संरचना-निश्चयन की विधियाँ एवं कार्बनिक रसायन में प्रयुक्त संश्लेषण की विधियाँ सम्मिलित हैं। उनके लिये केवल अध्याय 7 में दिया गया विवरण ही पर्याप्त है।

कार्बनिक रसायनज्ञों के कार्य करने की दो प्रमुख विधियाँ हैं। इनमें से एक विधि है किसी प्राकृतिक पदार्थ, यथा किसी पौदे के सम्बन्ध में जिसके विशिष्ट गुणधर्म ज्ञात हैं, शोधकार्य प्रारम्भ करना। उदाहरणार्थ, हो सकता है कि उष्ण कटिबन्ध के आदिवासियों द्वारा यही पौदा जूडी ताप (मलेरिया) के उपचार में लाभदायक सिद्ध हुआ हो। इसके बाद रसायनज्ञ किसी विलायक की सहायता से, यथा ऐलकोहल या ईथर द्वारा पौधे का निष्कर्ष तैयार करता है और पृथक्करण की विभिन्न विधियों द्वारा इस निष्कर्ष को प्रभाजनों में पृथक् करता है। प्रत्येक प्रभाजन प्राप्त करने के पश्चात् यह देखने के लिए अध्ययन किया जाता है कि किस प्रभाजन में अब भी सक्रिय पदार्थ वर्तमान है। अन्त में यह विधि तब तक प्रयुक्त की जाती है जब तक कि विशुद्ध क्रिस्टलीय सक्रिय पदार्थ प्राप्त नहीं हो जाता। इसके पश्चात् रसानयज्ञ इस पदार्थ का विश्लेषण करता है और इसके अणु में कौन-कौन से परमाणु

वर्तमान हैं इसे ज्ञात करने के लिये वह इसका अणु-भार निकालता है। तब वह इसकी अणु संरचना निश्चित करने के उद्देश्य से अणुओं को ज्ञात पदार्थों के लघुतर अणुओं में विखण्डित करके उस पदार्थ के रासायनिक गुणधर्मों की शोध करता है। संरचना निश्चित हो जाने के उपरान्त वह उस पदार्थ का संश्लेषण करने का प्रयास करता है और यदि वह इसमें सफल होता है तो इस सक्रिय पदार्थ को अधिक मात्रा में कम मूल्य पर उपलब्ध किया जा सकता है।

कार्बनिक रसायनज्ञों के कार्य करने की एक दूसरी भी विधि है—और वह है अधिक संख्या में कार्बनिक यौगिकों का संश्लेषण एवं उनका अध्ययन तथा सैद्धांतिक नियमों द्वारा अनुभवाश्रित तथ्यों को सहसम्बन्धित करने का शतत प्रयास। प्रायः प्राकृतिक पदार्थों की संरचना एवं उनके गुणधर्म उन यौगिकों के सामान्य स्वभाव के बताने में उपयोगी हो सकते हैं जो खोज करने के योग्य हों। कार्बन रसायन के इस अंग का चरम लक्ष्य अणु संरचना के आधार पर पदार्थों के भौतिक, रासायनिक तथा शरीरक्रियात्मक गुणधर्मों की पूरी-पूरी जानकारी प्राप्त करना है। वर्तमान काल में रसायनज्ञों ने पदार्थों के अणुओं की संरचना पर उनके भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्मों की आश्रिता के सम्बन्ध में महत्वपूर्ण अन्तर्दृष्टि प्राप्त की है। किन्तु अभी तक संरचना तथा शरीरक्रियात्मक सक्रियता के सम्बन्ध की बहुत बड़ी समस्या को हल करने का समारम्भ ही हो सका है। **यह समस्या विज्ञान की सबसे महान एवं सबसे महत्वपूर्ण समस्याओं में से एक है जो वैज्ञानिकों की नवीन पीढ़ी को ललकार रही है।**

30-2 पेट्रोलियम तथा हाइड्रोकार्बन

कार्बनिक यौगिकों का सर्वाधिक महत्वपूर्ण स्रोत पेट्रोलियम (कच्चा तेल) है। तेल-कूपों को बरम करके भूमिगत निक्षेपों से प्राप्त पेट्रोलियम गहरे रंग के श्यान द्रव के रूप में रहता है जो मुख्यतः हाइड्रोकार्बनों (कार्बन तथा हाइड्रोजन के यौगिक, देखिये अनुभाग 7.6) का मिश्रण है। प्रतिवर्ष इसकी अत्यधिक मात्रा, लगभग दस खर्ब टन, उत्पन्न की जाती है और उपयोग में लाई जाती है। इसका प्रचुर भाग ईंधन के रूप में जलाया तो जाता है किन्तु इसके प्रचुर अंश को पृथक् कर लिया जाता है अथवा अन्य पदार्थों में रूपान्तरित कर दिया जाता है।

पेट्रोलियम का परिष्करण : पेट्रोलियम को आसवन की विधि द्वारा, जिसे **परिष्करण** कहते हैं **विशेष** उपयोगी पदार्थों में पृथक्कृत किया जा सकता है। अनुभाग 7.6 में इसका उल्लेख किया जा चुका है कि इस विधि से प्राप्त पेट्रोलियम ईथर सरलतापूर्वक बाष्पशील पेंटेन-हेक्सेन-हेप्टेन (C_5H_{12} से लेकर C_7H_{16}) मिश्रण होता है जिसका उपयोग विलायक के रूप में तथा वस्त्रों की निर्जल धुलाई के लिये होता है। गैसोलीन हेप्टेन से लेकर नोनेन (C_7H_{16} से C_9H_{20}) का मिश्रण है, जिसे अन्तर्दाही इंजिनों में प्रयुक्त किया जाता है। केरोसीन (मिट्टी का तेल) डेकेन से हेक्साडेकेन ($C_{10}H_{22}$ से $C_{16}H_{34}$) का मिश्रण है जो ईंधन की भाँति प्रयुक्त होता है और भारी फुएल तैल इससे भी वृहत् हाइड्रोकार्बन अणुओं का मिश्रण होता है।

आसवन से प्राप्त अवशेष श्याम रंग का डामर-जैसा पदार्थ होता है जिसे **पेट्रोलियम-ऐस्फाल्ट** कहते हैं। इसका उपयोग सड़कों के बनाने, ऐस्फाल्ट संघटन वाली छादन सामग्री में, शिथिल मिट्टी के स्थायीकरण तथा ईंधन की तरह प्रयोग में लाने के लिये ब्रिकेट उत्पादन करते समय कोयला-धूल के बन्धक के रूप में होता है। इसी प्रकार का एक पदार्थ, **बिटूमिन** अथवा **शैल–ऐस्फाल्ट**, त्रिनिदाद, टेक्सास, ओक्लाहामा तथा विश्व के अन्य भागों में पाया जाता है जहाँ यह तैल के कुण्डों के मन्द आसवन द्वारा अवशेष के रूप में निर्मित हुआ प्रतीत होता है।

ऐसा सोचा जाता है कि कोयले के सदृश पेट्रोलियम भी उन पौदों के अवशेषों के अपघटन का प्रतिफल है जो पृथ्वी पर बहुत पहले (अनुमानतः 2500 खर्ब वर्ष पूर्व) उगे हुये थे।

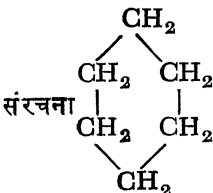
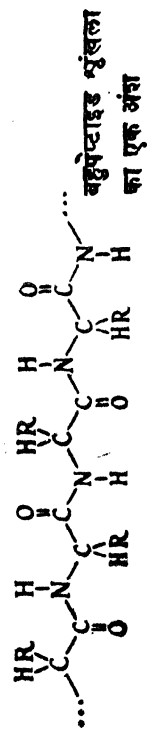
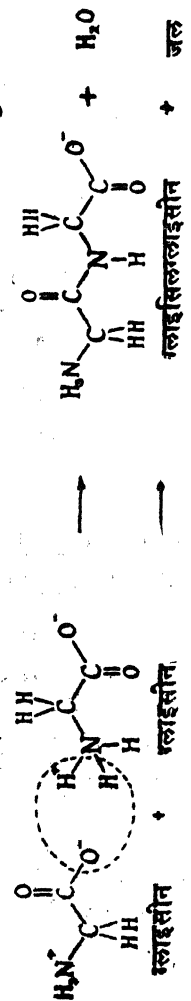
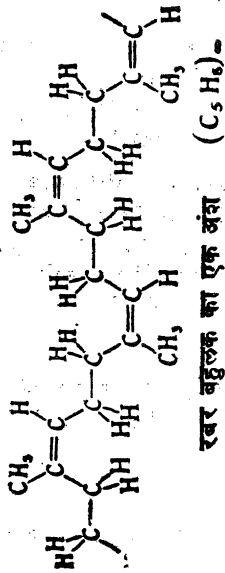
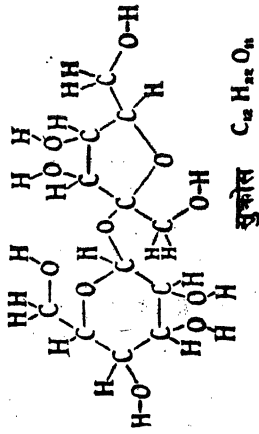
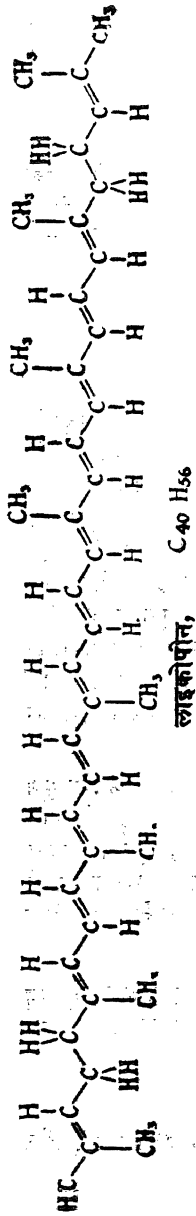
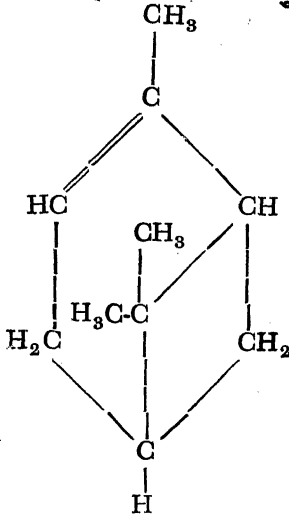
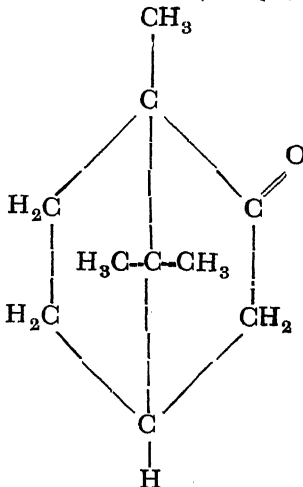
भंजन तथा बहुलकीकरण प्रक्रम : ज्यों-ज्यों गैसोलीन की माँग बढ़ती गई, पेट्रोलियम से गैसोलीन की प्राप्ति बढ़ाने के लिये विधियाँ ढूंढ निकाली गई। "भंजन" की सरल विधि में बृहत्तर अणुओं को लघुतर अणुओ में खण्डित करने के लिये उच्च ताप का व्यवहार किया जाता है, उदाहरणार्थ, $C_{12}H_{26}$ अणु को C_6H_{14} (हेक्सेन) के एक अणु तथा C_6H_{12} (हेक्सीन, जिसमें एक द्विगुण बन्ध होता है) के एक अणु में खण्डित किया जा सकता है। आजकल कई जटिलप्राय भंजन प्रक्रम व्यवहार में लाये जाते हैं। कुछ में द्रव पेट्रोलियम को लगभग 50 वायु० दाब के अन्तर्गत लगभग 500° से० तक ऐल्यूमिनियम क्लोराइड जैसे किसी उत्प्रेरक के साथ गरम किया जाता है। अन्य प्रक्रमों में पेट्रोलियम बाष्प को जिर्कोनियम डाइ आक्साइड युक्त मृदा-जैसे किसी उत्प्रेरक के साथ गरम किया जाता है।

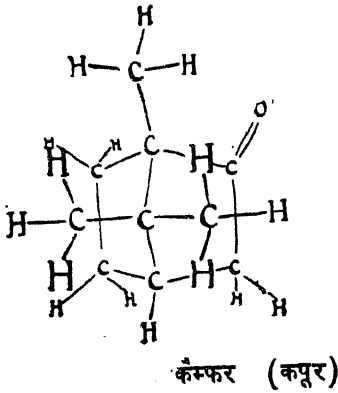
कुछ गैसोलीन पेट्रोलियम तथा कोयले के हाइड्रोजनीकरण (हाइड्रोजन के साथ अभिक्रिया) द्वारा भी तैयार किया जाता है। इन महत्वपूर्ण कच्च मालों से अनेक कार्बनिक रसायनों का निर्माण बड़ी मात्रा में किया जाता है।

अनेक द्विगुण बन्धों वाले हाइड्रोकार्बन : अनुभाग 7.7 में एथिलीन की सरचना, जिसके अणुओं में एक द्विगुण बन्ध होता है, एवं उसके गुणधर्मों की विवेचना दी जा चुकी है। कुछ महत्वपूर्ण प्राकृतिक पदार्थ हाइड्रोकार्बन हैं जिनमें कई द्विगुण बन्ध रहते हैं। उदाहरणार्थ, टमाटर का लाल रंगद्रव्य, जिसे **लाइकोपीन** कहते हैं एक असंतृप्त हाइड्रोकार्बन $C_{40}H_{56}$ है जिसकी संरचना चित्र 30.1 में प्रदर्शित है। इस पदार्थ के एक अणु में तेरह द्विगुण बन्ध हैं। यह देखा जाता है कि इनमें से ग्यारह द्विगुण बन्ध विशिष्ट प्रकार से एक दूसरे से सम्बन्धित हैं—वे नियमित रूप से एकाकी बन्धों से एक-एक के अन्तर पर हैं। किसी हाइड्रोकार्बन शृंखला में द्विगुण बन्धों तथा एकाकी बन्धों का नियमित एकान्तरण **द्विगुणबन्धों की संयुग्म प्रणाली** कहलाता है। इस संरचनात्मक विशिष्टता के अस्तित्व के कारण अणु में विशिष्ट गुणधर्म आ जाते हैं, यथा दृश्य प्रकाश को अवशोषित करने की क्षमता जिससे पदार्थ रंगीन हो जाता है।

अन्य पीले तथा लाल पदार्थ जो लाइकोपीन के समअवयवी हैं और जिनका सूत्र $C_{40}H_{56}$ ही है, α कैरोटीन, β कैरोटीन तथा इसी प्रकार के अन्य नामों से पुकारे जाते हैं। ये पदार्थ मक्खन, दुग्ध, हरी पत्तीदार तरकारियों, अंडों, कॉड यकृत तेल, हैलीबट यकृत तेल, गाजर, टमाटर तथा अन्य तरकारियों एवं फलों में पाये जाते हैं। ये आवश्यक पदार्थ होते हैं, क्योंकि मानव शरीर में ये विटामिन-ए के स्रोत के रूप में कार्य करते हैं (देखिये अध्याय 31)।

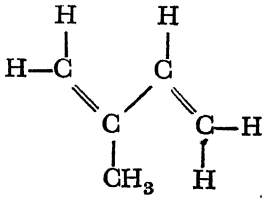
चक्रीय हाइड्रोकार्बन : जिस हाइड्रोकार्बन के अणु में कार्बन परमाणुओं का एक वलय हो वह **चक्रीय हाइड्रोकार्बन** कहलाता है। **चक्रीय हेक्सेन**, C_6H_{12}, जिसकी

```
        CH2
       /   \
    CH2     CH2
संरचना |       |
    CH2     CH2
       \   /
        CH2
```

है, इस वर्ग का प्रतिनिधि पदार्थ है। यह एक बाष्पशील द्रव है और गुणधर्मों में नार्मल हेक्सेन (गैसोलीन) के ही समान होता है।

ऐसे कई महत्वपूर्ण पदार्थ विद्यमान हैं जिनके अणुओं में दो या अधिक वलय परस्पर संगलित रहते हैं। इनमें से एक पदार्थ **पिनीन**, $C_{10}H_{16}$ है जो **तारपीन** का प्रमुख अवयव है। तारपीन एक तेल है जो चीड़ के वृक्षों से स्रवित रालदार-अर्द्धतरल-पदार्थ के आसवन द्वारा प्राप्त होता है। पिनीन अणु की निम्न संरचना होती है :–

कैम्फर (कपूर) एक दूसरा रोचक बहुचक्रीय पदार्थ है जिसे कपूर वृक्ष की लकड़ी (दारु) के भाप-आसवन द्वारा प्राप्त किया जाता है अथवा अर्वाचीन वर्षों में संश्लेषण विधि द्वारा पिनीन से प्रारम्भ करके इसको तैयार किया जाता है। कैम्फर का अणु स्थूल रूप से गोलीय आकार का होता है—यह एक प्रकार का "पिंजर" बन्दि कोष्ठक अणु है।

इसकी संरचना चित्र 30.2 में प्रदर्शित है।

यह ध्यान देने योग्य बात है कि कैम्फर कोई हाइड्रोकार्बन नहीं है बल्कि इसमें एक आक्सिजन परमाणु रहता है। इसका सूत्र $C_{10}H_{16}O$ है। आक्सिजन परमाणु को दो हाइड्रोजन परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित करने से एक हाइड्रोकार्बन प्राप्त होता है जिसे **कैम्फेन** कहते

चित्र 30-2 कैम्फर अणु की संरचना ।

हैं । कैम्फर को ओषधि में एवं प्लास्टिकों के उत्पादन में प्रयुक्त किया जाता है । साधारण **सेल्यूलायड** में कपूर में प्लास्टीकृत नाइट्रोसेल्यूलोस रहता है ।

रबर: रबर एक कार्बनिक पदार्थ है जो मुख्यत: रबर-वृक्ष, **हेबिया ब्रासीलियेन्सिस,** के रस से प्राप्त किया जाता है । रबर में अत्यन्त दीर्घ अणु होते हैं जो आइसोप्रीन, C_5H_8, के बहुलक हैं । आइसोप्रीन की संरचना निम्न प्रकार है :—

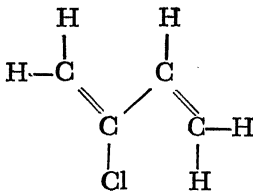
```
  H       H
  |       |
H—C       C
   \\    / \\
     C        C—H
     |        |
    CH3       H
```

और पौदे में उत्पन्न रबर बहुलक की संरचना चित्र 30.1 में प्रदर्शित हैं ।

रबर में अभिलक्षणिक गुणधर्म इसलिये पाये जाते हैं कि यह अत्यन्त दीर्घ अणुओं का समुच्चय है जो वस्तुत: यादृच्छिक रूप में एक दूसरे के साथ गुँथे रहते हैं । अणुओं की संरचना इस प्रकार की होती है कि वे क्रमिक ढंग से एक दूसरे के पार्श्व में पंक्तिबद्ध नहीं हो पाते अर्थात् क्रिस्टलित नहीं हो सकते किन्तु इसके बजाय वे क्रमरहित व्यवस्था बनाये रखना चाहते हैं ।

रोचक बात यह है कि रबर अणु में बहुत बड़ी संख्या में प्रत्येक C_5H_8 अवशेष के पीछे एक द्विगुण बन्ध होते हैं । प्राकृतिक रबर में द्विगुण बन्धों पर समपक्ष (सिस) विन्यास पाया जाता है जैसा कि चित्र 30.1 में प्रदर्शित संरचना सूत्र से प्रकट होता है । अन्तर केवल इतना ही होता है कि इसी प्रकार का एक पदार्थ **गटापार्चा** है जिसमें रबर-जैसी लचक तो नहीं होती परन्तु वैसे ही अणु पाये जाते हैं । फिर भी इनमें द्विगुण बन्धों पर **विषम** पक्ष

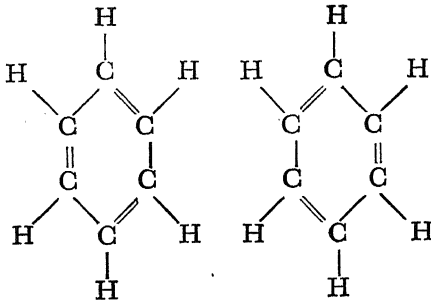
(ट्रांस) विन्यास होता है। विन्यास में इसी अन्तर के कारण गटापार्चा के अणु रबर के अणुओं की अपेक्षा अधिक सरलता से क्रिस्टलित होते हैं।

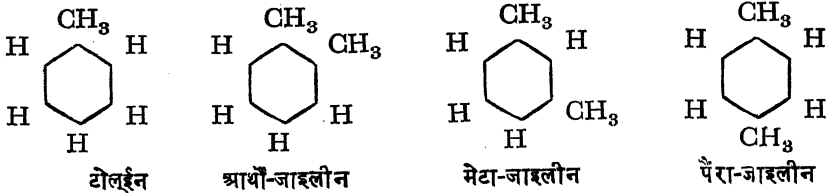
अणुओं में परस्पर प्रत्याकर्षण की प्रवृत्ति होने से साधारण अवल्कनीकृत रबर चिपचिपा होता है। अतः जब वह किसी पदार्थ के सम्पर्क में आता है तो कुछ अंश उसी में चिपका रह जाता है। यह चिपचिपाहट **वल्कनीकरण** के प्रक्रम द्वारा दूर की जाती है जिसमें रबर को गंधक के साथ गरम किया जाता है। इस प्रक्रम में गंधक के अणु, S_8, खुल जाते हैं और वे रबर अणुओं के द्विगुण बन्धों से संयोजित होकर रबर अणुओं के मध्य गंधक शृंखलाओं के सेतु बना देते हैं। ये गंधक-सेतु रबर अणुओं के समुच्चय को एक वृहत्तर आणविक ढाँचे में परस्पर बाँधे रखते हैं जो समूचे रबर के नमूने में विस्तीर्ण रहता है। गंधक की अल्प मात्रा द्वारा वल्कनीकरण से नरम पदार्थ प्राप्त होता है, जैसा कि रबर के पट्टों अथप आटोमोबाइल टायरों में (पूरक, कज्जल अथवा जिंक आक्साइड के साथ) होता है।

आधुनिक पदार्थ जिन्हें **संश्लिष्ट रबर** की संज्ञा प्रदान की जाती है, वास्तव में संश्लिष्ट रबर नहीं होते क्योंकि वे प्राकृतिक पदार्थ के समरूप नहीं होते। वे वस्तुतः रबर के स्थानापन्न होते हैं—ऐसे पदार्थ जिनके गुणधर्म एवं संरचनायें तो प्राकृतिक रबर के समान होती हैं किन्तु समरूप नहीं होते। उदाहरणार्थ, **क्लोरोप्रीन**, C_4H_5Cl, नामक पदार्थ जिसकी संरचना

है, आइसोप्रीन के समान होता है। अन्तर इतना ही है कि मेथिल समूह का प्रतिस्थापन क्लोरीन परमाणु द्वारा हो जाता है। क्लोरोप्रीन एक ऐसी रबर में बहुलकीकृत हो जाता है जिसे **क्लोरोप्रीन रबर** कहते हैं। यह तथा अन्य संश्लिष्ट रबर अत्यधिक प्रयुक्त होते हैं और कुछ कार्यों के लिये ये प्राकृतिक रबर से श्रेष्ठ भी हैं।

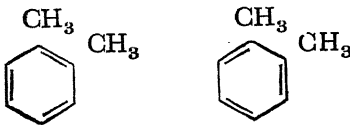
बेंजीन तथा अन्य ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन

बेंजीन एक महत्वपूर्ण हाइड्रोकार्बन है। इसका सूत्र C_6H_6 है। यह एक बाष्पशील द्रव (क्वथनांक 80° से०) हैं जिसमें सुरभित गंध होती है। बेंज़ीन तथा संरचना में इसके ही समान अन्य हाइड्रोकार्बन **ऐरोमेटिक हाइड्रोकार्बन** कहलाते हैं। फेरैडे ने सर्वप्रथम कोयले के आसवन द्वारा बेंजीन प्राप्त की थी।

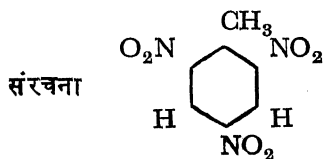
अनेक वर्षों तक बेंजीन अणु की संरचना के सम्बन्ध में विवाद चलता रहा। जर्मन रसायनज्ञ आगस्ट केकुले ने प्रस्तावित किया कि बेंजीन के छहों कार्बन परमाणु त्रिविम में एक समतलीय षड्भुज बनाते हैं, और छहों हाइड्रोजन परमाणु कार्बन परमाणुओं से बन्धित होकर एक वृहत्तर षड्भुज निर्मित करते हैं। उसने यह प्रस्तावित किया कि कार्बन परमाणु द्वारा अपनी सामान्य चतुःसंयोजकता प्रदर्शित करने के लिये वलय में एकान्तर स्थितियों में तीन एकाकी बन्ध तथा तीन द्विगुण बन्ध होने चाहिये, जैसा कि आगे दिखाया गया है। इस प्रकार की संरचना केकुले-संरचना कहलाती है।

बेंजीन के व्युत्पन्न, अन्य हाइड्रोकार्बनों को मेथिल समूहों अथवा समान समूहों द्वारा हाइड्रोजन परमाणुओं को प्रतिस्थापित करके प्राप्त किये जा सकते हैं। कोलतार तथा पेट्रोलियम में इस प्रकार के पदार्थ रहते हैं, जैसे कि टोलूईन, C_7H_8 तथा त्रय-जाइलीन, C_8H_{10}। इनके सूत्रों को सामान्यतः संरचना सूत्र प्रदर्शित करने की दृष्टि से $C_6H_5CH_3$ तथा $C_6H_4(CH_3)_2$ रूप में लिखा जाता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है :

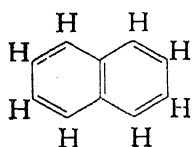
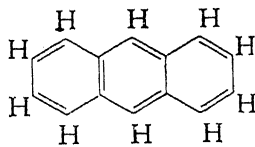
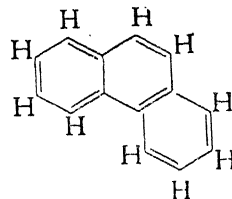
टोलूईन आर्थो-जाइलीन मेटा-जाइलीन पैरा-जाइलीन

इन सूत्रों में छः कार्बन परमाणुओं के बेंजीन वलय को केवल एक षड्भुज द्वारा दिखाया गया है। कार्बनिक रसानयज्ञ इस प्रथा का ही व्यवहार करते हैं और वे प्रायः हाइड्रोजन परमाणुओं को भी नहीं दिखाते। वे वलय से संलग्न केवल अन्य समूहों को ही दिखाते हैं।

यह ध्यान देने की बात है कि हम बेंजीन तथा उसके व्युत्पन्नों की दो केकुले-संरचनायें अंकित कर सकते हैं। उदाहरणार्थ, आर्थो-जाइलीन की दो केकुले-संरचनायें इस प्रकार हैं :

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

प्रथम संरचना में द्विगुण बन्ध उन दो कार्बन परमाणुओं के मध्य है जिनमें मेथिल समूह संलग्न हैं और दूसरी संरचना में इस स्थिति में एक एकाकी बन्ध है। किन्तु अस्सी वर्ष पूर्व के कार्बनिक रसायनज्ञों के लिये इन दो समअवयवी पदार्थों को जो इन सूत्रों के संगत हों, पृथक् करना दुष्कर था। पृथक्करण की इस असम्भाव्यता की व्याख्या करने के लिये केकुले ने यह प्रस्तावित किया कि अणु किसी एक केकुले-संरचना को धारण न करके सरलतापूर्वक एक से दूसरी संरचना में फिसलता रहता है। अणु-संरचना के आधुनिक सिद्धांत के अनुसार ये दोनों संरचनायें आर्थो-जाइलीन के पृथक् रूपों का अनुमोदन नहीं करतीं और इनमें से एक भी सन्तोषजनक रूप से अणु को नहीं प्रदर्शित करती हैं। बल्कि आर्थोजाइलीन अणु की वास्तविक संरचना इन दोनों संरचनाओं की संकर है जिसमें वलय के दो कार्बन परमाणुओं

के मध्य का प्रत्येक बन्ध एकाकीबन्ध एवं द्विगुण बन्ध के बीचोबीच स्वभाव का होता है। यद्यपि बेंजीन तथा उससे सम्बन्धित यौगिकों के लिये इस प्रकार की **संस्पंदन संरचना** स्वीकृत हुई है किन्तु बेंजीन अणु को प्रदर्शित करने के लिये प्रायः केकुले-संरचनाओं में से केवल किसी एक को अथवा षड्भुज को खींच देना मात्र पर्याप्त होता है।

बेंजीन तथा उसके व्युत्पन्न अत्यन्त महत्वपूर्ण पदार्थ हैं। इनका उपयोग औषधियों, विस्फोटकों, फोटोग्राफी के व्यक्तकारियों, प्लास्टिकों, संश्लिष्ट रंजकों तथा अन्य अनेक पदार्थों में होता है। उदाहरणार्थ, **ट्राइनाइट्रोटोल्वीन**, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$, एक महत्वपूर्ण विस्फोटक (टी० एन० टी०) है। इस पदार्थ की

संरचना [बेंजीन वलय: CH_3 (ऊपर), O_2N, NO_2, H, H, NO_2 (नीचे)] है। बेंजीन तथा उसके व्युत्पन्नों के अतिरिक्त

अन्य ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन भी पाये जाते हैं जिनमें कार्बन परमाणुओं के दो या दो से अधिक वलय होते हैं। **नैफ्थलीन,** $C_{10}H_8$, एक विशिष्ट गंधयुक्त ठोस पदार्थ है। यह कीड़ों की गोलियों के रचक के रूप में तथा रंजकों एवं अन्य कार्बनिक यौगिकों के उत्पादन में प्रयुक्त होता है। **ऐंथ्रासीन,** $C_{14}H_{10}$, तथा **फीनैन्थ्रीन,** $C_{14}H_{10}$, समअवयवी पदार्थ हैं जिनमें तीन वलय परस्पर संगलित हैं। इन पदार्थों का भी उपयोग रंजकों के बनाने में किया जाता है और उनके व्युत्पन्न महत्वपूर्ण जैव पदार्थ होते हैं (कोलस्टेराल, हार्मोन, देखिये अध्याय 31)। नैफ्थलीन, ऐंथ्रासीन तथा फीनैन्थ्रीन की संरचनायें निम्न प्रकार हैं :

नैफ्थलीन ऐंथ्रासीन फीनैन्थ्रीन

इन अणुओं की संकर-संरचनायें भी होती हैं—प्रदर्शित संरचनायें अणुओं को पूर्णतः नहीं व्यक्त करतीं किन्तु वे बेंजीन की एक केकुले-संरचना के अनुरूप होती हैं।

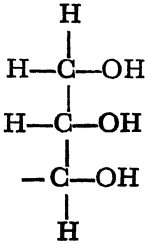
30–3 पोलिहाइड्रिक ऐलकोहल

हाइड्रोक्सिल समूह– OH युक्त पदार्थ ऐलकोहल कहलाते हैं। मेथैनाल, CH_3OH, तथा एथैनाल, C_2H_5OH, इन दो ऐलकोहलों की विवेचना अनुभाग 7.8 में की जा चुकी है।

ऐसे ऐलकोहल भी तैयार किये जा सकते हैं जिनके विभिन्न कार्बन परमाणुओं के साथ दो या दो से अधिक हाइड्रोक्सिल समूह संलग्न हों। **डाइ एथिल ग्लाइकॉल** को विलायक

CH_2OH के रूप में तथा आटोमोबाइल विकिरकों में हिमायनरोधी सामग्री के रूप में
$|$
CH_2OH

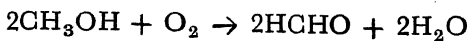
प्रयुक्त किया जाता है । **ग्लिसरॉल** (ग्लिसरिन), $C_3H_5(OH)_3$, ट्राइहाइड्रोक्सि प्रोपेन है जिसकी संरचना निम्न है :–

```
      H
      |
  H—C—OH
      |
  H—C—OH
      |
   —C—OH
      |
      H
```

30–4 ऐल्डीहाइड तथा कीटोन

हाइड्रोकार्बनों के आक्सीकरण की प्रथम दशा ऐलकोहलों द्वारा प्रदर्शित होती है। उनके और अधिक आक्सीकरण से **ऐल्डीहाइड तथा कीटोन** नामक पदार्थ बनते हैं। ऐल्डी-

हाइडों में $-C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix}$, समूह होता है और कीटोनों में कार्बोनिल समूह $\begin{matrix}\diagdown \\ \diagup\end{matrix}C=O$ होता है।

सरलतम ऐल्डीहाइड **फार्मेल्डीहाइड** है जिसे मथिल ऐलकोहल बाष्प तथा वायु को तप्त धातु-उत्प्रेरक के ऊपर प्रवाहित करके प्राप्त किया जा सकता है :

$$2CH_3OH + O_2 \rightarrow 2HCHO + 2H_2O$$

फार्मेल्डीहाइड का संरचना-सूत्र $\begin{matrix} H \diagdown \\ \\ H \diagup \end{matrix} C=O$ है। यह तीक्ष्ण उत्तेजक गंध वाली गैस है । यह रोगाणुरोधक तथा निस्संक्रामक के रूप में तथा प्लास्टिक, चमड़े एवं कृत्रिम रेशम के उत्पादन में प्रयुक्त होता है। यह बहुलक भी निर्मित करता है, यथा पैराऐल्डीहाइड, $(CH_2O)_3$, तथा मेटाऐल्डीहाइड, $(CH_2O)_4$।

ऐसीटऐल्डीहाइड, CH_3CHO, भी इसी प्रकार का पदार्थ है जो एथिल ऐलकोहल से तैयार किया जाता है।

कीटोनों की भी संरचना इसी प्रकार की होती है—जहाँ कि ऐल्डीहाइड में कार्बोनिल समूह के साथ एक ऐल्किल समूह तथा एक हाइड्रोजन परमाणु (अथवा फार्मेल्डीहाइड, में दो हाइड्रोजन परमाणु) संलग्न होते हैं, वहीं कीटोनों में कार्बोनिल समूह के साथ दो हाइड्रो-कार्बन समूह संलग्न होते हैं। कीटोन कार्बनिक यौगिकों के प्रभावी विलायक होते

हैं और इस कार्य के लिये वे रासायनिक उद्योग में बहुतायत से प्रयुक्त होते हैं। ऐसे पदार्थों में ऐसीटोन, $(CH_3)_2CO$, जो एक डाइमेथिल कीटोन है, सरलतक एवं सर्वाधिक महत्वपूर्ण है। यह नाइट्रोमेत्त्युलोस का अच्छा विलायक है।

30-5 कार्बनिक अम्ल तथा उनके एस्टर

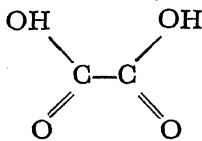
कार्बनिक अम्ल ऐल्डीहाइडों तथा कीटोनों की अपेक्षा हाइड्रोकार्बनों की आक्सीकरण की और उच्चतर अवस्था को प्रदर्शित करते हैं, अर्थात् आक्सीकरण की ऐसी अवस्था जिसमें अणु में $-C{\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}}}$, समूह होता है। यह समूह **कार्बोक्सिल समूह** कहलाता है। थसमें तनु (क्षीण) अम्ल के गुणधर्म होते हैं और अधिकांश कार्बनिक अम्लों में कार्बोक्सिल समूह का आयनन इस प्रकार होता है कि उसका साम्यावस्था स्थिरांक (अम्ल स्थिरांक) लगभग 1×10^{-4} या 1×10^{-5} के संगत होता है।

फार्मिक अम्ल, HCOOH, सरलतम कार्बनिक अम्ल है। इसे चींटियों के आसवन द्वारा तैयार किया जा सकता है और इसका नाम चींटी के लिये प्रयुक्त लैटिन शब्द से निकला है।

ऐसीटिक अम्ल, CH_3COOH, कार्बोक्सिलिक अम्लों की सजातीय श्रेणी का द्वितीय सदस्य हैं और उसका संक्षिप्त विवरण अनुभाग 7.8 में दिया जा चुका है।

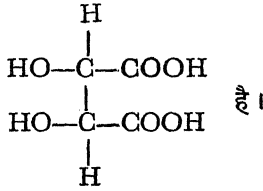
इस श्रेणी के अगले दो अम्ल **प्रोपियानिक अम्ल,** $CH_3 \cdot CH_2.COOH$, तथा **ब्यूटिरिक अम्ल,** $CH_3.\ CH_2.\ CH_2.\ COOH$, हैं। ब्यूटिरिक अम्ल पूतिगंधी मक्खन का प्रमुख गंधमय पदार्थ है।

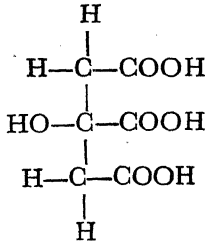
प्रकृति में पाये जानेवाले कतिपय महत्वपूर्ण कार्बनिक अम्ल वे हैं जिनमें हाइड्रो-कार्बन की दीर्घ श्रृंखला के अन्त में एक कार्बोक्सिल समूह रहता है। **पामिटिक अम्ल** $C_{15}H_{31}$ COOH तथा **स्टियरिक अम्ल,** $C_{17}H_{35}COOH$, की संरचनायें इसी प्रकार की होती हैं। श्रृंखला में दो कार्बन परमाणुओं के मध्य एक द्विगुण बन्ध होने के अतिरिक्त **ओलिक अम्ल,** $C_{17}H_{33}COOH$, स्टियरिक अम्ल के समान ही होता है।

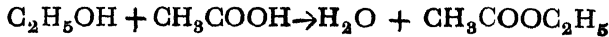
आक्सैलिक अम्ल, $(COOH)_2$, एक विषैला पदार्थ है वो कतिपय पौदों में पाया जाता है। इसके एक अणु में परस्पर बंधित दो कार्बोक्सिल समूह होते हैं:—

लैक्टिक अम्ल का संरचना सूत्र $H_3C-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-COOH$ है जिसमें कार्बोक्सिल समूह के साथ ही साथ एक हाइड्रोक्सिल समूह भी होता है—यह हाइड्रोक्सि प्रापियानिक अम्ल है। जब दूध खट्टा जाता है और जब गोभी का किण्वन होता है तो यह अम्ल उत्पन्न होता है और

खट्टे दूध तथा SauerKraut को खट्टा स्वाद प्रदान करता है। **टार्टरिक अम्ल** डाइहाइड्रोक्सि डाइकार्बोक्सिलीय अम्ल है जो अंगूर में वर्तमान रहता है और जिसका संरचना सूत्र

```
        H
        |
HO—C—COOH
        |
HO—C—COOH
        |
        H
```

है।

सिट्रिक अम्ल, जो संतरों में पाया जाता है एक–हाइड्रोक्सि-ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल है जिसका सूत्र निम्नवत् है :

```
        H
        |
 H—C—COOH
        |
HO—C—COOH
        |
 H—C—COOH
        |
        H
```

अम्लों तथा ऐलकोहलों की अभिक्रिया से **एस्टर** उत्पन्न होते हैं। उदाहरणार्थ, ऐथिल ऐलकोहल तथा ऐसीटिक अम्ल की अभिक्रिया से जल के विलोप हो जाने पर **एथिल ऐसीटेट** बनता है :

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightarrow H_2O + CH_3COOC_2H_5$$

एथिल ऐसीटेट मनमोहक फल- जैसा सुगन्धयुक्त बाष्पशील द्रव है। इसका उपयोग विशेषत: प्रलाक्षा के लिये विलायक के रूप में होता है।

अनेक एस्टरों में मनमोहक गंध होती है और वे सुगंधों तथा वासकों में प्रयुक्त होते हैं। एस्टर ही फलों तथा फूलों के प्रमुख वासयुक्त तथा सुगंधित रचक होते हैं।

प्राकृतिक **वसा** तथा **तैल** भी प्रधानत: ट्राइहाइड्रोक्सि-ऐलकोहल, ग्लिसरॉल, के एस्टर होते हैं। पशु-वसा में मुख्यत: पॉमिटिक अम्ल तथा स्टियरिक अम्ल के ग्लिसरिल एस्टर होते हैं। **ग्लिसरिल ओलियेट**, जो ओलिक अम्ल का ग्लिसरिल एस्टर है, जैतून के तेल, ह्वेल तैल, तथा शीतल रक्त वाले पशुओं में पाया जाता है। ये वसा सामान्य तापों पर द्रव बने रहना चाहते हैं जबकि **ग्लिसरिल पामिटेट** तथा **ग्लिसरिल स्टियरेट** ठोस वसा के रूप में रहते हैं।

सान्द्र (प्रबल) क्षार, यथा सोडियम हाइड्रोक्साइड के साथ उबालकर एस्टरों को अपघटित किया जा सकता है। इस उपचार के द्वारा ऐलकोहल तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल के सोडियम लवण बनते हैं। जब वसा को सोडियम हाइड्रोक्साइड के साथ उबाला जाता है तो वसीय अम्लों के सोडियम लवण—सोडियम पामिटेट, सोडियम स्टियरेट तथा सोडियम ओलिएट निर्मित होते हैं। वसीय अम्लों के ये सोडियम लवण **साबुन** कहलाते हैं।

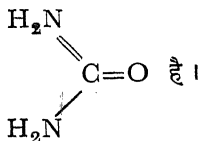
30-6 ऐमीन तथा अन्य कार्बनिक यौगिक

ऐमीन, ऐमोनिया, NH_3, के व्युत्पन्न हैं जिन्हें कार्बनिक मूलकों द्वारा एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को प्रतिस्थापित करके प्राप्त किया जाता है। मेथिल ऐमीन, CH_3NH_2, डाइ मेथिल ऐमीन, $(CH_3)_2NH$, तथा ट्राइमेथिल ऐमीन, $(CH_3)_3N$, जैसे हल्के ऐमीन गैस रूप में पाये जाते हैं। ट्राइमेथिल ऐमीन में मछली की-सी गंध होती है और अन्य अनेक ऐमीनों में भी अरुचिकर गन्धें आती हैं।

ऐनिलिन ऐमिनोबेंजीन, $C_6H_5NH_2$, है। यह एक रंगविहीन तेल जैसा द्रव है जो रखे रहने पर अत्यधिक रंगीन व्युत्पन्नों में आक्सीकृत होने के कारण गहरे रंग का हो जाता है। इसका उपयोग रंजकों तथा अन्य रसायनों के उत्पादन में किया जाता है।

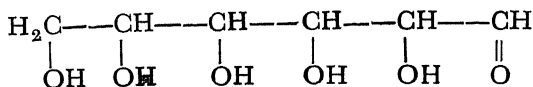
वनस्पति तथा पशु ऊतकों में पाये जाने वाले अनेक पदार्थ नाइट्रोजन के यौगिक होते हैं। इनमें से **यूरिया** भी एक है जो पशु-शरीर में उपापचयन का प्रमुख नाइट्रोजनीय अभिफल है (अध्याय 31)। यूरिया का सूत्र $(NH_2)_2CO$ तथा संरचना सूत्र

$$\begin{matrix} H_2N & & \\ & \diagdown & \\ & & C{=}O \\ & \diagup & \\ H_2N & & \end{matrix}$$

है।

30-7 कार्बोहाइड्रेट, शर्करायें, बहु-शर्करायें

कार्बोहाइड्रेट वे पदार्थ हैं जिनका सामान्य सूत्र $Cx(H_2O)y$ है। ये प्रकृति में बहुतायत से पाये जाते हैं। सरलतर कार्बोहाइड्रेट शर्करा (सुगर्स) कहलाते हैं और अत्यन्त दीर्घ अणुओं वाले जटिल कार्बोहाइड्रेट **बहुशर्करा** (देखिये अध्याय 31) कहलाते हैं।

एक सामान्य सरल शर्करा **डी-ग्लुकोस** (जिसे डेक्सट्रोज तथा अंगूरी शर्करा भी कहते हैं), $C_6H_{12}O_6$, है। यह अनेक फलों में पाया जाता है और पशुओं के रक्त में वर्तमान रहता है। इसका संरचना-सूत्र (चार मध्यवर्ती कार्बन परमाणुओं के चारों ओर के बन्धों का त्रिविभीय विन्यास प्रदर्शित नहीं है)

$$\begin{matrix} H_2C & — & CH & — & CH & — & CH & — & CH & — & CH \\ | & & | & & | & & | & & | & & \| \\ OH & & OH & & OH & & OH & & OH & & O \end{matrix}$$

है। इस प्रकार एक अणु में पाँच हाइड्रोक्सिल समूह तथा एक ऐल्डीहाइड समूह होता है।

गन्ने तथा चुकन्दर से प्राप्त साधारण शर्करा **सुक्रोस** (इक्षु शर्करा), $C_{12}O_{22}H_{11}$, है। सुक्रोस के अणुओं की संरचना जटिल है जिसमें बन्धों द्वारा दो वलय (प्रत्येक में एक आक्सिजन परमाणु रहता है) एक आक्सिजन परमाणु के साथ जुड़े रहते हैं जैसा कि चित्र 30.1 में दिखाया गया है।

प्रकृति में अन्य कई सरल कार्बोहाइड्रेट पाये जाते हैं। इनमें फ्रुक्टोस (फल शर्करा), माल्टोस (माल्ट शर्करा) तथा लैक्टोस (दुग्ध शर्करा) सम्मिलित हैं।

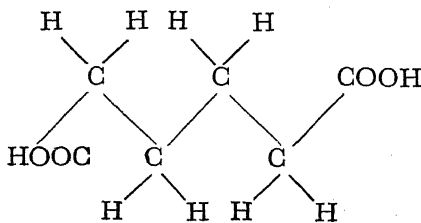
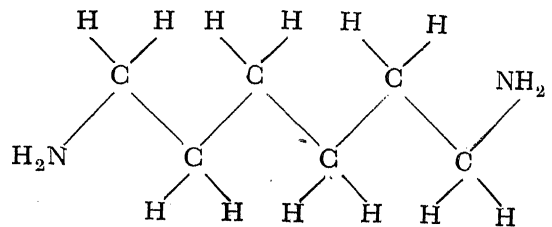
स्टार्च (मंड), **ग्लाइकोजन** तथा **सेल्यूलोस** महत्वपूर्ण बहुशर्करायें हैं। स्टार्च, $(C_6H_{10}O_5)x$, पौदों के बीजों या कन्दों में विशेष रूप से पाया जाता है। यह खाद्य पदार्थों का भी प्रमुख घटक है। ग्लाइकोजन, $(C_6H_{10}O_5)x$, स्टार्च के ही समान एक पदार्थ है जो पशुओं के रक्त तथा आन्तरिक अंगों, विशेषतः यकृत में पाया जाता है। ग्लाइकोजन शरीर के लिये सरलता से उपलब्ध खाद्य के कोष का काम करता है और जब रक्त में ग्लुकोस की सान्द्रता कम हो जाती है तो ग्लाइकोजन शीघ्र ही ग्लुकोस में अपघटित हो जाता है।

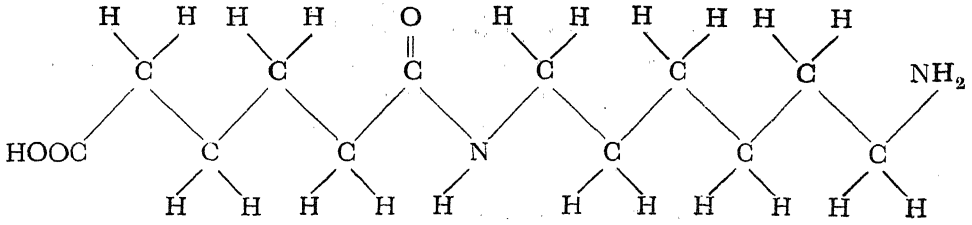
सेल्यूलोस का भी सूत्र $(C_6H_{10}O_5)x$ है और यह एक स्थायी बहुशर्करा है जो पौदों की कोशिकाभित्ति को निर्मित करने में संरचनात्मक तत्व का काम करती है। स्टार्च तथा ग्लाइकोजन की ही भाँति सेल्यूलोस में दीर्घ अणु होते हैं जिनमें आक्सिजन परमाणुओं द्वारा परमाणुओं के वलय इस प्रकार से परस्पर ग्रथित होते हैं जैसा कि सुक्रोस (इक्षु-शर्करा) के दो वलयों को चित्र 30.1 में दिखलाया गया है।

शर्कराओं का यह गुणधर्म है कि वे जल में सरलता से विलयित हो जाती हैं और कठोर क्रिस्टलों के रूप में क्रिस्टलित होती हैं। ये गुणधर्म इन अणुओं में कई हाइड्रोक्सिल समूहों की उपस्थिति के कारण बताये जाते हैं जो जल के अणुओं के साथ तथा (क्रिस्टलों में) एक दूसरे के साथ हाइड्रोजन बन्ध बनाते हैं।

30-8 रेशे तथा प्लास्टिक

रेशम तथा ऊन प्रोटीन-रेशे हैं जिनमें पोलिपेप्टाइड की लम्बी श्रृंखलायें होती हैं (देखिये अध्याय 31)। कपास तथा लिनन (क्षौम वस्त्र) वे बहुशर्करायें (कार्बोहाइड्रेट) हैं जिनका संघटन $(C_6H_{10}O_5)x$ है। ये रेशे कार्बन, हाइड्रोजन तथा आक्सिजन परमाणुओं से बनी दीर्घ श्रृंखलाओं से बने होते हैं, और इनमें नाइट्रोजन परमाणु नहीं होते।

अर्वाचीन वर्षों में प्रयोगशाला में दीर्घ अणुओं का संश्लेषण करके संश्लिष्ट रेशे तैयार किये गये हैं। इनमें से उपयोगी गुणधर्मों वाला एक रेशा **नाइलॉन** है। यह ऐडिपिक अम्ल तथा डाइऐमिनोहेक्सेन का संघनन–प्रतिफल है। इन दोनों पदार्थों की संरचनायें निम्न प्रकार हैं :

ऐडिपिक अम्ल डाइऐमिनो हेक्सेन

ऐडिपिक अम्ल चार मथिलीन समूहों की एक श्रृंखला है जिसके प्रत्येक सिरे पर एक कार्बोक्सिल समूह होता है और डाइऐमिनो हेक्सेन भी इसी प्रकार से छः मेथिलीन समूहों की श्रृंखला है जिसके प्रत्येक सिरे पर एक ऐमिनो समूह रहता है। ऐडिपिक अम्ल का एक अणु डाइऐमिनो हेक्सेन के एक अणु से अभिक्रिया कर सकता है

यदि इस क्रिया को चालू रखा जाय तो एक दीर्घ अणु तैयार किया जा सकता है जिसमें ऐडिपिक अम्ल के अवशेष एकान्तर स्थिति में रहते हैं। नाइलॉन एक रेशेदार पदार्थ है जिसमें ये दीर्घ अणु प्रायः समान्तर त्रिविम विन्यास में स्थित रहते हैं।

इसी प्रकार की संघनन अभिक्रियाओं द्वारा अन्य कृत्रिम रेशे तथा प्लास्टिक तैयार किये जाते हैं। **ऊष्महत प्लास्टिक** इस प्रकार के दीर्घ अणुओं का समुच्चय है जो गरम करने पर मृदु हो जाता है और किसी भी आकार में ढाला जा सकता है। **तापस्थापित प्लास्टिक** दीर्घ अणुओं का समुच्चय है जिसमें कुछ सक्रिय समूह होते हैं, जिनका और आगे संघनन किया जा सकता है। जब इस पदार्थ को साँचे में डालकर गरम किया जाता है तो ये समूह इस प्रकार अभिक्रिया करते हैं कि अणु परस्पर त्रिविमितीय ढाँचे में बँधकर एक प्लास्टिक पदार्थ उत्पन्न करे जिन्हें पुनः कोई अन्य रूप नहीं प्रदान किया जा सकता।

आरम्भक के रूप में अनेक पदार्थों के उपलब्ध हो जाने से रसायनज्ञों को ऐसे रेशे तथा प्लास्टिक तैयार करने में सफलता मिली है जो अनेक कार्यों के लिये प्राकृतिक पदार्थों से श्रेष्ठ हैं। रसायन में संश्लिष्ट भीम अणुओं का यह क्षेत्र अब भी नूतन है और आगे के वर्षों में हमें इस दिशा में महान प्रगति की आशा करनी चाहिये।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

कार्बनिक रसायन—कार्बन के यौगिकों का रसायन। कार्बनिक रसायनज्ञों के कार्य करने की दो विधियाँ—पौदों तथा पशुओं से पदार्थों के पृथक्करण के पश्चात् इन पदार्थों का संश्लेषण, प्रकृति में न पाये जाने वाले कार्बन यौगिकों का संश्लेषण तथा अध्ययन।

पेट्रोलियम तथा हाइड्रोकार्बन। पेट्रोलियम का परिष्करण। भंजन तथा बहुलकीकरण प्रक्रम। लाइकोपीन, द्विगुणबन्धों की संयुग्मी प्रणालियाँ। पिनीन, तारपीन, कैम्फर, कैम्फेन, सलूलायड। रबर, आइसोप्रीन, गटापार्चा, वल्कनीकरण, संश्लिष्ट रबर, क्लोरोप्रीन। ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन—बेंजीन टोलुईन, जाइलीन, नैप्थलीन, ऐंथ्रासीन, पैरासमअवयवी। ऐलकोहल—मेथैनाल, एथैनाल, डाइ एथिलीन ग्लाइकाल। ग्लिसराल। ऐल्डीहाइड—फार्मैल्डीहाइड, ऐसीटऐल्डीहाइड। अम्ल, प्रापियानिक अम्ल, ब्यूटिरिक अम्ल, पामिटिक अम्ल, स्टियरिक अम्ल, ओलिक अम्ल, आक्सैलिक अम्ल, लैक्टिक अम्ल, टार्टरिक अम्ल, सिट्रिक अम्ल। कार्बोक्सिल समूह। एस्टर—एथिल ऐसीटेट, वसा तथा तैल। ऐमीन—मेथिल ऐमीन, डाइमेथिल ऐमीन, ट्राइमेथिल ऐमीन, ऐनिलिन। हैलोजेन व्युत्पन्न—क्लोरोफार्म, कार्बन टेट्राक्लोराइड, आयोडोफार्म, यूरिया। कार्बोहाइड्रेट, शर्करायें, बहुशर्करायें—ड़ी ग्लूकोस (डेक्सट्रोज, अंगूरी शर्करा), सुक्रोस (इक्षु शर्करा), फ्रक्टोस,

माल्टोस, लैक्टोस, स्टार्च (मंड), ग्लाइकोजन। सेल्यूलोस]। रेशे तथा प्लास्टिक—रेशम, ऊन, कपास, लिनन, नाइलॉन। ऊष्महृत तथा तापस्थापित प्लास्टिक। भीम अणु, त्रिविमतीय ढाँचे।

अभ्यास

30.1 संतृप्त तथा असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों की संरचनाओं में क्या अन्तर है?

30.2 गैसोलीन के उत्पादन के प्रसंग में भंजन तथा बहुलकीकरण प्रक्रमों का वर्णन कीजिये।

30.3 चक्रीय पेंटेन, C_5H_{10}, की संरचना क्या होगी? आप इस पदार्थ के कितने समअवयवी अंकित कर सकते हैं?

30.4 आर्थो जाइलीन के गुणधर्मों के अध्ययन से बेंजीन की संरचना के प्रश्न का कैसा सम्बन्ध है?

30.5 निम्न यौगिकों में से कार्बन की आक्सीकरण संख्या कितनी है?

$$CH_4, CH_3OH, CH_3OCH, H_2CO, HCOOH, CO_2$$

इन यौगिकों के नाम लिखिये और इनके संरचना सूत्र अंकित कीजिये।

30.6 आप सोडियम पामिटेट तथा एथिल पामिटेट में किसको जल में अधिक विलेय समझते हैं? और बेंजीन में?

30.7 जल में ऐसीटिक अम्ल अधिक विलेय है अथवा स्टियरिक अम्ल?

30.8 किन-किन प्रकारों से निम्न अभिक्रिया सोडियम हाइड्रोक्साइड द्वारा ऐसीटिक अम्ल के उदासीनीकरण से विभिन्न है:

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightarrow H_2O + CH_3COOC_2H_5$$

30.9 साबुन बनाने की रासायनिक अभिक्रिया लिखिये।

30.10 शर्करा, ग्लाइकोजन तथा स्टार्च (मंड) के मध्य कैसा सम्बन्ध है?

30.11 अकार्बनिक रसायन की अपेक्षा कार्बनिक रसायन में भीम अणु इतने अधिक महत्वपूर्ण क्यों हैं?

संदर्भ ग्रंथ

बी० एच० शूमेकर, ई० एल० द् ऊविल तथा आर० एफ० मार्शनर द्वारा लिखित
Recent Advances in Petroleum Refining.
जर्न० केमि० एजू०, 1955 (जनवरी), **32**, 30।

अध्याय 7 के अन्त में दी गई सूची भी देखें।

३१

जीव रसायन

मानव शरीर तथा अन्य सजीव प्राणियों में रासायनिक संघटन तथा संरचना, इन प्राणियों के भीतर होने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं तथा इनके साथ अन्तः अभिक्रिया करने वाली ओषधियों एवं अन्य पदार्थों का अध्ययन **जीव रसायन** है।

गत शताब्दी के अन्तर्गत जीव रसायन का विकास विज्ञान की एक महत्वपूर्ण शाखा के रूप में हुआ है। प्रस्तुत अध्याय में सीमित स्थान के कारण रोचक विषय का सामान्य सर्वेक्षण नहीं प्रस्तुत किया जा सकता किन्तु इसके कतिपय पक्षों के सम्बन्ध में सरल परिचयात्मक विवेचना देकर सन्तोष करना होगा।

31-1 जीवन की प्रकृति

जीवन सम्बन्धी हमारे समस्त विचारों में रासायनिक अभिक्रियायें समाविष्ट हैं। आखिर वह कौन सी चीज है जो एक सजीव प्राणी*, यथा मनुष्य या किसी अन्य पशु या पौधे, को किसी निर्जीव वस्तु, यथा ग्रैनाइट के एक टुकड़े, से बिभेदित करती है? यह हम मानते हैं कि पौधों अथवा पशुओं में अनेक ऐसे गुण होते हैं जो शैल में नहीं होते। सामान्यत: पौधों अथवा पशुओं में जनन की क्षमता—सन्तति उत्पन्न करने की क्षमता—पाई जाती है। इन अन्तर्वर्तियों में इतना साम्य रहता है कि उन्हें सजीव प्राणियों की एक ही जाति से सम्बन्धित कह सकते हैं। जनन प्रक्रम में रासायनिक अभिक्रियायें सन्निहित हैं जो सन्तति की वृद्धि के समय घटित होती हैं। नवीन प्राणी की यह वृद्धि पशु के समस्त जीवनकाल के केवल अल्पांश तक भी हो सकती है अथवा उसके पूरे जीवनकाल तक भी चालू रह सकती है।

सर्वत: पशुओं अथवा पौधों में कुछ सामग्रियों, भोज्यों, को ग्रहण करने की और फिर उन्हें रासायनिक अभिक्रियायों से प्रभावित कर ऊर्जा मुक्त करने एवं अभिक्रियाओं के

*प्राणी शब्द का प्रयोग किसी भी चीज के लिये जो जीवित रहे या कभी जीवित रही हो किया जाता है—हम मृत प्राणी तथा सजीव प्राणी कहा करते हैं।

कतिपय अभिक्रियाफलों को स्रावित करने की शक्ति होती है। यह प्रक्रम, जिसके द्वारा कोई प्राणी ग्रहण किये हुये भोजन को रासायनिक अभिक्रिया के पश्चात् उपयोग में लाता है, **उपापचयन** कहलाता है।

अधिकांश पशुओं एवं पौधों में पर्यावरण के अनुसार अनुक्रिया करने की क्षमता होती है। एक पौधा प्रकाश-किरणपुञ्ज के उद्दीपन की अनुक्रिया में प्रकाश-किरणपुञ्ज की दिशा में वृद्धि कर सकता है और एक पशु स्वादिष्ट भोजन की बढ़ती हुई गन्ध की तीव्रता से निर्दिष्ट दिशा की ओर चल अथवा दौड़ सकता है।

सजीव प्राणी को परिभाषित करने की कठिनाई को दृष्टान्त रूप में रखने के लिये हम द्रव्य के उन सरलतम प्रकारों पर विचार करेंगे, जो जीवित माने जाते हैं। ये हैं **पौधों के विषाणु** (वाइरस), जैसे कि टमाटर का कूर्चीरोध वाइरस, जिसका इलेक्ट्रान सूक्ष्मलेख (माइक्रोग्राफ़) चित्र 2.8 में दिखाया गया है। जब ये वाइरस उपयुक्त पर्यावरण में होते हैं तो इनमें अपने-आप जनन की क्षमता होती है। यदि टमाटर के कूर्चीरोध वाइरस के एकाकी अणु (एक प्राणी) को टमाटर की पत्ती पर रख दिया जाय तो वह पत्ती की कोशिकाओं की अधिकांश सामग्री को अपने प्रतिरूपों में परिवर्तित कर देगा। फिर भी, जनन की यह क्षमता जो वाइरस में पाई जाती हैं, जीवित प्राणियों की एकमात्र विशिष्टता है। कणों के निर्मित हो जाने के बाद उनकी वृद्धि नहीं होती। न तो वे भोजन ग्रहण करते हैं और न किसी प्रकार का उपचयापचय-प्रक्रम ही सम्पादित करते हैं। इलेक्ट्रान सूक्ष्मदर्शी तथा अन्वेषण की अन्य विधियों द्वारा जो कुछ भी कहा जा सकता है उसके अनुसार वाइरस के पृथक् कण एक दूसरे के समरूप हैं और समय के अनुसार कोई परिवर्तन नहीं प्रदर्शित करते—इनमें बुढ़ापे अथवा बूढ़ा होने की कोई घटना नहीं होती। वाइरस कणों में गति (संचलन) का कोई साधन नहीं होता और वे वृहत् सजीव प्राणियों की भाँति बाह्य उद्दीपन के प्रति अनुक्रिया भी नहीं करते। किन्तु उनमें स्वयमेव जनन की क्षमता अवश्यमेव होती है।

इन तथ्यों पर विचार करते हुए हमें वाइरस को एक जीवित प्राणी कहना चाहिए अथवा नहीं? वर्तमान समय में वैज्ञानिक इस प्रश्न के उत्तर पर एकमत नहीं हैं—हो सकता है कि यह प्रश्न बिल्कुल ही वैज्ञानिक न होकर केवल शब्दों की परिभाषा से सम्बद्ध हो। यदि हमें सजीव प्राणी की परिभाषा ऐसी भौतिक संरचना के रूप में करनी हो जिसमें स्वयमेव जनन की क्षमता हो, तो हमें पौधों के वाइरसों को भी सजीव प्राणियों में सम्मिलित करना होगा। किन्तु यदि हम यह आवश्यक समझें कि जीवित प्राणियों में कतिपय उपापचयन अभिक्रियाओं को सम्पन्न करने के भी गुणधर्म होने चाहिये, तब तो पौधों के वाइरसों को ऐसे अणुओं के रूप में वर्णित किया जायगा (जिनका परमाणु भार 10,000,000 के तुल्य होगा) जिनकी अणु संरचना से किसी उचित माध्यम में रासायनिक अभिक्रिया उत्प्रेरित हो सकती है और जिनसे ऐसे अणुओं का संश्लेषण हो सकता है जो उनके ही समरूप हों।

31-2 जीवित प्राणियों की संरचना

पौधों के वाइरसों की रासायनिक शोध से यह दिखाया जा चुका है कि उनमें **प्रोटीन** नामक भौतिक पदार्थ अधिकता से वर्तमान रहते हैं, जिनकी प्रकृति की विवेचना अगले अनुभाग में की गई है। 10,000,000 के बराबर अणुभार वाले भीम वाइरस कणों या अणुओं को लघुतर अणुओं के समुच्चयों के रूप में वर्णित किया जा सकता है जो एक दूसरे से एक निश्चित क्रम से बँधे होते हैं। फिर भी इन रूपों (संरचनाओं) की प्रकृति के सम्बन्ध में

बहुत ही कम जानकारी है। इलेक्ट्रान-सूक्ष्मदर्शी के द्वारा की गई शोध से यह ज्ञात हुआ है कि वाइरस अणुओं का एक निश्चित आकार तथा रूप होता है किन्तु उनकी आन्तरिक संरचना के विषय में कोई प्रमाण नहीं प्रस्तुत किया जा सका।

इसके विपरीत, पशु वाइरस, जो पशु-ऊतकों में वृद्धि करते हैं, इलेक्ट्रान सूक्ष्मदर्शी द्वारा निश्चित संरचना वाले देखे जाते हैं। सामान्यतः ये वाइरस पौधों के वाइरसों से अत्यधिक दीर्घ होते हैं और इनका परमाणु भार 1000,000,000 के तुल्य होता है। इलेक्ट्रान सूक्ष्मदर्शी द्वारा वैक्सीन या वाइरस (गो-शीतला वाइरस, जो चेचक के विरुद्ध टीके लगाने में प्रयुक्त होता है) स्थूल रूप से आयताकार संदूक के आकार का दिखलाई पड़ता है, जिसके अन्तः में ऐसे पदार्थ के कुछ गोले कण होते हैं जो शेष पदार्थ की अपेक्षा इलेक्ट्रान-प्रकाश-दण्ड को अधिक तीव्रता से अवशोषित कर लेते हैं।

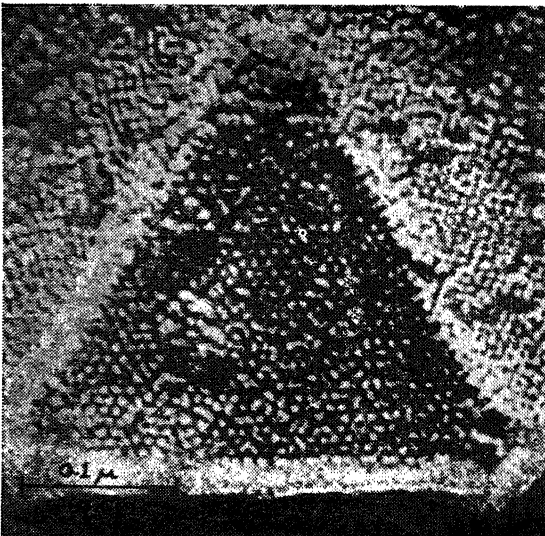
अनेक सूक्ष्म जीवाणुओं में एकाकी **कोशिकायें** होती हैं, जैसे कि फफूंदी तथा बैक्टीरिया (जीवाणुओं) में। ये कोशिकायें इतनी बड़ी हो सकती हैं कि उन्हें साधारण सूक्ष्मदर्शी से देखा जा सके। तब इनका व्यास 10,000Å(10^{-4} सेमी०) होता है। अथवा वे काफी बड़ी हो सकती हैं, जब इनका व्यास एक मिलीमीटर या इससे अधिक होगा। कोशिकाओं की संरचना सुसंयोजित होती है, जिसमें कई सौ आंगस्ट्राम (Å) मोटाई की एक **कोशिका भित्ति** होती है जिसके अन्दर एक अर्द्ध तरल पदार्थ भरा रहता है जिसे **साइटोप्लाज्म** कहते हैं और कभी-कभी इसमें संरचनायें (स्वरूप) भी रहती हैं जो सूक्ष्मदर्शी द्वारा देखी जा सकती हैं। अन्य पौधों तथा पशुओं में प्रधानतः कोशिकाओं का समुच्चय रहता है जिनके विविध रूप किसी एक प्राणी में हो सकते हैं। मनुष्य के शरीर की पेशियाँ, रक्तवाहिनी तथा लसीका वाहिनी भित्तियाँ, कण्डरा, बन्धक ऊतक, तन्त्रिका, चर्म तथा अन्य अंग कोशिकाओं से बने होते हैं जो एक दूसरे से बँध करके एक सुयोजित संरचना का निर्माण करते हैं। इसके अतिरिक्त ऐसी तमाम कोशिकायें होती हैं जो इस संरचना से संलग्न नहीं होतीं, किन्तु शरीर-तरलों में इधर-उधर तैरती रहती हैं। इन कोशिकाओं में रक्त के **लाल कणों** की संख्या अनन्त होती है। मनुष्य के लाल रक्तकण चिपटी चकतियों के रूप में होते हैं जो व्यास में 70,000Å तथा 10,000Å मोटी होती हैं। एक युवा पुरुष में लाल रक्तकणों की संख्या बहुत अधिक होती है। एक घनमिलीमीटर रक्त में 50 लाख लाल कणिकायें होतीं हैं और मनुष्य के शरीर में लगभग 5 पौंड रक्त अर्थात् 50 लाख घन मिमी० रक्त होता है। फलतः उसके शरीर में 25×10^{12} लाल कोशिकायें होती हैं। इसके अतिरिक्त अन्य अनेक कोशिकायें होती हैं जिनमें से कुछ तो लाल कोशिकाओं की भाँति लघु होती हैं और कुछ इनसे बड़ी—एक तंत्रिका कोशिका व्यास में लगभग 10,000Å तथा 100 सेमी० लम्बी हो सकती है, इतनी लम्बी कि पैर के अँगूठे से मेरुरज्ज तक विस्तृत रहती है। मनुष्य के शरीर की सम्पूर्ण कोशिकाओं की संख्या 10^{13} तथा 10^{14} के मध्य होती है। फलतः मानव प्राणी में **संगठन की** अत्यधिक मात्रा है।

मानव शरीर में केवल कोशिकायें ही नहीं होतीं। इनके अतिरिक्त **अस्थियाँ** होती हैं जो अस्थि-निर्मात्री कोशिकाओं के उत्स्रावों के रूप में बनती रहती हैं। अस्थियाँ अकार्बनिक रचकों, कैल्सियम हाइड्रोक्सि फास्फेट, $Ca_5(PO_4)_3OH$, तथा कैल्सियम कार्बोनेट एवं कार्बनिक रचक, **कोलैजन,** जो एक प्रोटीन है, से बनी हुई होती हैं। शरीर में शरीर-तरल तथा लसीका के साथ-साथ विशिष्ट इन्द्रियों द्वारा उत्स्रावित तरल, यथा लार तथा पाचक रस, भी होते हैं। इन तरलों में अनेक प्रकार के रासायनिक पदार्थ वर्तमान रहते हैं।

कोशिकाओं की संरचना उनकी उन मूलभूत (ढाँचे) सामग्रियों द्वारा निश्चित होती है जो कोशिका-भित्तियों और किन्हीं-किन्हीं अवस्थाओं में कोशिकाओं के भीतरी प्रबलित ढाँचे को निर्मित करती हैं। पिछले अध्याय में वर्णित सेल्यूलोस नामक कार्बोहाइड्रेट ही

पौधों की कोशिका-भित्तियों का सबसे महत्वपूर्ण रचक होता है। पशुओं में मूलभूत सामग्रियाँ प्रोटीन हैं। यही नहीं, कोशिका अंतर्वस्तुओं में भी मुख्यतः प्रोटीन रहता है। उदाहरणार्थ, लाल कोशिका एक पतली झिल्ली होती है जिसके भीतर एक माध्यम भरा रहता है जिसमें 60% जल, 5% विभिन्न पदार्थ एवं 35% **हीमोग्लोबिन** रहता है। हीमोग्लोबिन एक लोह-युक्त प्रोटीन है जिसका अणुभार 68000 है और जो आक्सिजन के साथ व्युत्क्रम संयोजन की क्षमता रखता है। इसी क्षमता के कारण रक्त फेफड़ों में पहुँच कर आक्सिजन की वृहत् मात्रा के साथ संयोग कर सकता है और ऊतकों तक उसे वहन करके खाद्य सामग्रियों तथा शरीर-घटकों के आक्सीकरण के लिये उपलब्ध बनाता है। इसी अनुभाग में इसके पूर्व यह उल्लेख किया जा चुका है कि स्वतः जनन की क्षमता वाले द्रव्य के सरलतम रूप, वाइरस, अधिकतर प्रोटीन से बने होते हैं और अधिकांश जटिल सजीव प्राणी भी इसी प्रकार के बने होते हैं।

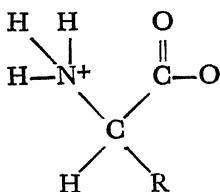
31-3 ऐमिनो अम्ल तथा प्रोटीन

पौधों तथा पशुओं में जितने भी पदार्थ पाये जाते हैं उनमें से प्रोटीनों को सबसे महत्वपूर्ण कहा जा सकता है। प्रोटीन या तो पृथक् अणुओं के रूप में पाया जाता है जिनका अणुभार अत्युच्च, लगभग 10,000 से लेकर कई लाख तक, होता है, अथवा कोशिकाओं के जाल रचक के रूप में उनके संरचनात्मक ढाँचे का निर्माण करते हैं (चित्र 31.1)। मानव शरीर में विभिन्न प्रकार के कई सहस्र प्रोटीन पाये जाते हैं जिनकी विशिष्ट संरचनायें होती हैं और जो विशिष्ट कार्य करने में सहायक होते हैं।

चित्र 31-1 इडेस्टिन क्रिस्टल का इलेक्ट्रान-फोटोमाइक्रोग्राफ जिसमें अष्टफलकीय फलक के पृथक् पृथक् अणुओं को दर्शित किया गया है (आवर्धन 200,000 गुना)। वृत्त से घिरे हुए क्षेत्र एवं अन्य स्थानों में जहाँ निर्मित करते समय पृष्ठ को विचलित नहीं किया गया, वहाँ पर अणु षडभुजीय आकृति बनाते हैं। ये अणु व्यास में लगभग 80Å होते हैं और अणुभार 300,000 होता है। ध्यान देने की बात यह है कि क्रिस्टल की सतह से आणुक स्तर बाहर की ओर वृद्धि कर रहे हैं। एडेस्टिन ऐसा प्रोटीन है जो गेहूँ, मक्का तथा अन्य बीजों में पाया जाता है। संदर्भ—सी० ई० हाल, जर्न० अमे० केमि० सोसा० 1949, 71, 2915।

समस्त प्रोटीन नाइट्रोजनी पदार्थ हैं जिनमें 16% के लगभग नाइट्रोजन होता है। इनके साथ ही कार्बन, हाइड्रोजन तथा आक्सिजन और प्रायः गंधक, फास्फोरस, लोह (प्रत्येक हीमोग्लोबिन अणु में लोह के चार परमाणु वर्तमान रहते हैं) तथा ताम्र भी वर्तमान रहते हैं।

ऐमिनो अम्ल : जब प्रोटीनों को अम्लीय अथवा समाधारीय विलयन में गरम किया जाता है तो उनका जलअपघटन होता है और एमिनो अम्ल नामक पदार्थ उत्पन्न होते हैं। ऐमिनो अम्ल ऐसे कार्बोक्सिलिक अम्ल हैं जिनका एक हाइड्रोजन परमाणु एक ऐमिनो समूह, —NH_2, द्वारा प्रतिस्थापित होता है। प्रोटीन से प्राप्त वे ऐमिनो अम्ल, जिनमें कार्बोक्सिल समूह के बाद वाले कार्बन परमाणु से ऐमिनो समूह संलग्न रहता है (यह कार्बन परमाणु ऐल्फा कार्बन परमाणु कहलाता है) **ऐल्फा** ऐमिनो अम्ल कहलाते हैं। ऐसे ऐमिनो अम्लों में सबसे सरल **ग्लाइसीन,** $CH_2(NH_2)COOH$, है। प्राकृतिक ऐमिनो अम्लों के द्वितीय वर्ग में ऐल्फा कार्बन परमाणु के साथ हाइड्रोजन के बजाय कोई दूसरा समूह जिसे सामान्यतः R कहते हैं, होता है। इस प्रकार उनका सामान्य सूत्र $CHR(NH_2)COOH$ होता है।

एमिनो समूह पर्याप्त समाधारीय तथा कार्बोक्सिल समूह पर्याप्त अम्लीय हो जाता है जिससे जलीय विलयन में कार्बोक्सिल समूह से एमिनो समूह में प्रोटान स्थानान्तरित होता रहता है। इस प्रकार से कार्बोक्सिल समूह एक कार्बोक्सिल आयन में और ऐमिनो समूह एक प्रतिस्थापित ऐमोनियम आयन में परिवर्तित हो जाता है। तदनुसार जलीय विलयन में ग्लाइसीन तथा अन्य ऐमिनो अम्लों की संरचना निम्न प्रकार होती है :

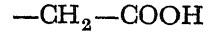
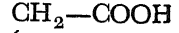
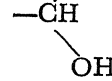
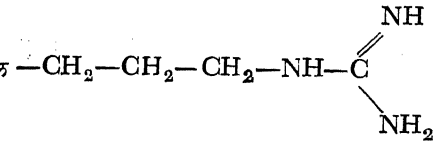
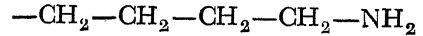
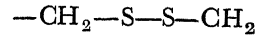
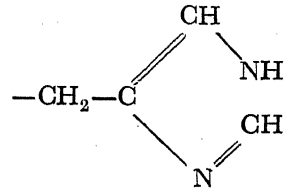
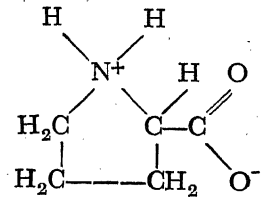
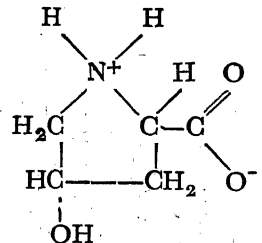
```
H  H      O
 \ |      ||
H—N+      C—O
    \    /
      C
    /   \
   H     R
```

पशु अथवा पौधों के तरलों में, जिनका पी-एच प्रायः लगभग 7.0 रहता है, अधिकांश विलयित पदार्थों के ऐमिनो वर्ग तथा कार्बोक्सिल वर्ग इसी भाँति आन्तरिक रीति से आयनित होकर उसी अणु के अन्तर्गत एक ऐमोनियम आयन समूह तथा एक कार्बोक्सिल आयन समूह बनाते हैं।

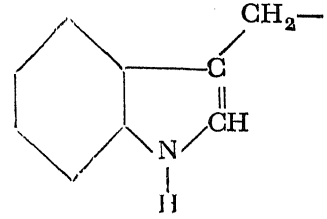
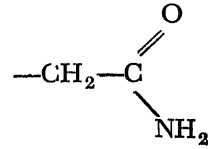
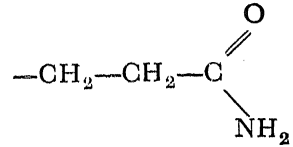
चौबीस ऐमिनो अम्ल एसे हैं जिन्हें प्रोटीन के महत्वपूर्ण अवयवों के रूप में मान्यता प्राप्त हो चुकी है। सारणी 31.1 में उनके नामों के साथ-साथ उनके अभिलक्षणिक समूह, R, के सूत्र भी दिये गये हैं। कुछ ऐमिनो अम्लों में एक कार्बोक्सिल समूह अथवा एक ऐमिनो समूह अतिरिक्त है। एक द्विगुण ऐमिनो अम्ल, **सिस्टीन** भी है जो सरल ऐमिनो अम्ल, **सिस्टाइन** से घनिष्टतः सम्बन्धित है। चार ऐमिनो अम्लों में **विषमचक्रीय वलय हैं** अर्थात् इनमें कार्बन परमाणुओं के अतिरिक्त एक या अधिक अन्य परमाणुओं, (जो यहाँ पर नाइट्रोजन परमाणु हैं) के वलय होते हैं। सारणी में दिये हुये दो ऐमिनो अम्ल—**ऐस्परैजीन** तथा **ग्लुटैमीन** अन्य दो अम्लों, **ऐस्पैर्टिक** अम्ल तथा **ग्लुटैमिक** अम्ल से

सारणी 31-1 प्रोटीन में पाये जाने वाले प्रमुख ऐमीनो अम्ल

मोनो ऐमिनो मोनोकार्बोक्सिलीय अम्ल	
ग्लाइसीन, एमिनोऐसीटिक अम्ल	—R = —H
ऐलानीन, α-ऐमिनो प्रोपियानिक अम्ल	$-CH_3$
सेरीन, α-ऐमिनो-β-हाइड्रोक्सि प्रोपियानिक अम्ल	$-CH_2OH$
थ्रेयोनीन, α-ऐमिनो-β-हाइड्रोक्सिब्यूटरिक अम्ल	$-CH(CH_3)(OH)$
मेथियोनीन, α-ऐमिनो-γ मथिलमरकैप्टोब्यूटरिक अम्ल	$-CH_2-CH_2-S-CH_3$
वैलीन, α-ऐमिनो-आइसोवैलरिक अम्ल	$-CH(CH_3)(CH_3)$
नार्वैलीन, α-ऐमिनोवैलेरिक अम्ल	$-CH_2-CH_2-CH_3$
ल्यसीन, α-ऐमिनो-आइसो कैप्रोइक अम्ल	$-CH_2-CH(CH_3)(CH_3)$
आइसोल्यूसीन, α-ऐमिनो-β-मेथिल वैलेरिक अम्ल	$-CH(CH_2-CH_3)(CH_3)$
फेनाइलऐलानीन, α-ऐमिनो-β-फेनाइल प्रोपियानिक अम्ल	$-CH_2-C_6H_5$ (बेंज़ीन वलय, H H / H / H H)
टाइरोसीन, α-ऐमिनो-β-(पैरा-हाइड्रोक्सिफेनाइल) प्रोपियानिक अम्ल	$-CH_2-C_6H_4-OH$ (वलय, H H / OH / H H)
सिस्टाइन, α-ऐमिनो-β-सल्फिड्रिल प्रोपियानिक अम्ल	$-CH_2-SH$

सारणी 31-1 [क्रमशः]

मोनोऐमिनोडाइकार्बोक्सिलीय अम्ल	
ऐस्पैटिक अम्ल, ऐमिनोसक्सिनिक अम्ल	$-CH_2-COOH$
ग्लुटैमिक अम्ल, α-ऐमिनोग्लुटैरिक अम्ल	$-CH_2-CH_2-COOH$
हाइड्रोक्सि ग्लुटैमिक अम्ल, α-ऐमिनो-β-हाइड्रोक्सि ग्लुटैरिक अम्ल	$-CH(OH)-CH_2-COOH$
डाइऐमिनोमोनोकार्बोक्सिलीय अम्ल	
आर्जिनीन, δ-ऐमिनो-β-ग्वानीडीनवैलेरिक अम्ल	$-CH_2-CH_2-CH_2-NH-C(=NH)-NH_2$
लाइसीन, α, ϵ-डाइऐमिनोकैप्रोइक अम्ल	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$
द्विऐमिनोकार्बोक्सिलीय अम्ल	
सिस्टीन, द्वि-β-थायो-α-ऐमिनो प्रोपियानिक अम्ल	$-CH_2-S-S-CH_2$
विषम चक्रीय वलयों से युक्त ऐमिनो अम्ल	
हिस्टीडीन, α-ऐमिनो-β-इमिडैजोलप्रोपियानिक अम्ल	$-CH_2-C$ (वलय: $C=CH-NH-CH=N-$)
प्रोलीन, 2-पाइरोलीडीनकार्बोक्सिलीय अम्ल*	H_2N^+ वलय: $N^+(H)(H)-CH(C(=O)O^-)-CH_2-CH_2-CH_2-$ (H, H, N^+, H, O, H_2C, C—C, H_2C——CH_2, O^-)
हाइड्रोक्सिप्रोलीन, 4-हाइड्रोक्सि-2-पाइरोलीडीन कार्बोक्सिलीय अम्ल*	$N^+(H)(H)-CH(C(=O)O^-)-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ (H, H, N^+, H, O, H_2C, C—C, HC——CH_2, O^-, OH)

*प्रोलीन तथा हाइड्रोक्सिप्रोलीन के ये सूत्र R समूहों के लिये होन होकर पूर्ण अणुओं के हैं।

सारणी 31-1 [क्रमशः]

ट्रिप्टोफैन, α–ऐमिनो–β इण्डोल प्रोपियानिक अम्ल*	(बेंजीन वलय से संलग्न पंचभुज: CH_2—, C, $\|$, CH, N, H)
एक ऐमाड समूह से युक्त ऐमिनो अम्ल	
ऐस्परैजीन, ऐमिनो सक्सिनिक अम्ल एक-ऐमाइड	$—CH_2—C(=O)NH_2$
ग्लुटैमीन, α–ऐमिनो ग्लुटैरिक अम्ल, एक-ऐमाइड	$—CH_2—CH_2—C(=O)NH_2$

*षडभुज के द्वारा बेंजीन वलय प्रदर्शित है।

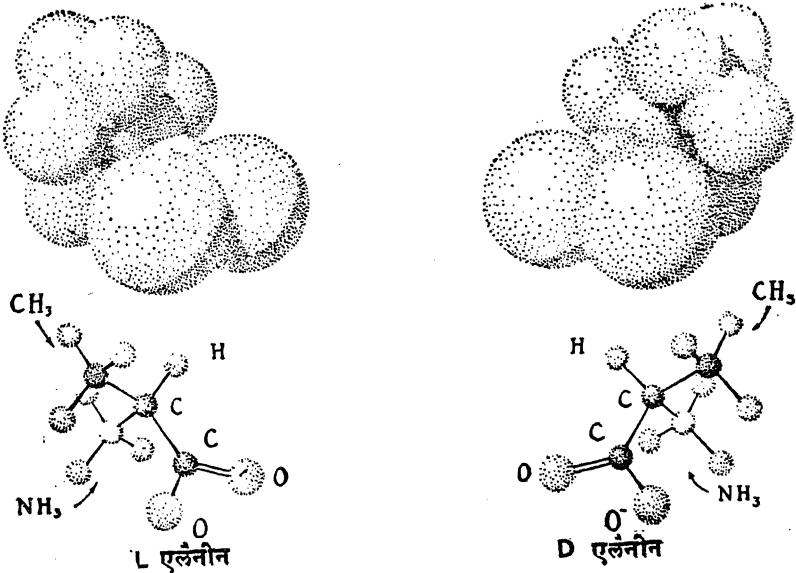
भलीभाँति सम्बन्धित हैं। अन्तर केवल इतना ही है कि उनमें अतिरिक्त कार्बोक्सिल समूह के स्थान पर एक ऐमाइड समूह $—C(=O)NH_2$, रहता है।

प्रोटीन भोज्यों के महत्वपूर्ण घटक हैं। ये आमाशय तथा आँतों में पाचक रसों के द्वारा पाचित होते हैं और पाचन की इस प्रक्रिया में ये लघु अणुओं में खण्डित हो जाते हैं जो सम्भवतः प्रधानतः ऐमिनो अम्ल ही होते हैं। ये लघु अणु आमाशय तथा आँतों की भित्तियों को पार करके रक्त धारा में प्रविष्ट कर सकते हैं, जिसके द्वारा वे ऊतकों में पहुँचते हैं, जहाँ वे शरीर-प्रोटीनों के निर्माण में निर्मायक-प्रस्तरों का काम कर सकते हैं। कभी-कभी उन बीमार मनुष्यों को जो सन्तोषजनक रीति से भोजन नहीं पचा सकते उनकी रक्तधारा में सीधे ऐमिनो अम्लों का विलयन प्रविष्ट किया जाता है। इस कार्य के लिये ऐमिनो अम्लों का विलयन सामान्यतः प्रोटीनों को अपघटित करके प्राप्त किया जाता है।

यद्यपि सारणी 31.1 में सूचीबद्ध समस्त ऐमिनो अम्ल मानव शरीर के प्रोटीनों में वर्तमान रहते हैं किन्तु भोजन में उन सबके विद्यमान रहने की आवश्यकता नहीं होती। इस दिशा में जो प्रयोग किये गये हैं उनसे यह स्पष्ट है कि नौ ऐमिनो अम्ल मनुष्य के लिये अनिवार्य हैं। ये नौ **अनिवार्य (आवश्यक) ऐमिनो अम्ल इस प्रकार हैं : हिस्टीडीन, लाइसीन, ट्रिप्टोफैन, फेनिल ऐलानीन, ल्यूसीन, आइसोल्यूसीन, थ्येयोनीन, मेथियोनीन** तथा **वैलीन**। ऐसा प्रतीत होता है कि मानव शरीर अम्लों को निर्मित कर सकता है, जो अनावश्यक ऐमिनो अम्ल कहलाते हैं। कतिपय जीवाणु जिन्हें हम मनुष्य की अपेक्षा सरल-

तर मानते हैं उनमें अकार्बनिक अवयवों से समस्त ऐमिनो अम्लों के निर्मित करने की शक्ति मानव प्राणियों की अपेक्षा कहीं अधिक होती हैं। **न्यूरास्पोरा** नामक लाल रोटी-फफूँदी में यह शक्ति होती है।

मनुष्यों के प्रोटीन-भोज्यों को **दो श्रेणियों** में विभाजित किया जा सकता है—**अच्छे प्रोटीन भोज्य,** जिनमें समस्त आवश्यक ऐमिनो अम्ल होते हैं तथा **हीन-प्रोटीन भोज्य** जिनमें एक या एक से अधिक आवश्यक ऐमिनो अम्लों का अभाव रहता है। इस दृष्टि से दूध का मुख्य प्रोटीन, कैसीन, एक अच्छा प्रोटीन है। अस्थियों तथा कण्डरा के उबालने पर उपलब्ध होने वाला प्रोटीन, (अविलेय प्रोटीन कोलैजन के आंशिक जलअपघटन से जिलैटिन प्राप्त होता है) जिलेटिन, एक हीन प्रोटीन है। जिलैटिन में न तो ट्रिप्टोफैन होता है न वैलीन। थ्रेयोनीन का तो रंच मात्र अथवा अभाव ही रहता है।

दक्षिणावर्ती तथा वामवर्ती अणु : ग्लाइसीन के अतिरिक्त प्रत्येक ऐमिनो अम्ल दो समअवयवी रूपों में पाया जाता है। ये दोनों रूप जो L (लीवो) तथा D (डेक्स्ट्रो) रूप कहलाते हैं ऐल्फा-कार्बन परमाणु से संलग्न चारों समूहों की त्रिविम-व्यवस्था के अतिरिक्त एक दूसरे के समरूप होते हैं। ये दोनों अणु एक दूसरे के **दर्पण प्रतिबिम्ब** होते हैं—इनमें से एक को हम वामवर्ती अणु कह सकते हैं और दूसरे को दक्षिणावर्ती अणु। † चित्र 31.2 में ऐलानीन ऐमिनो अम्ल के दो समअवयवी प्रदर्शित हैं जिसमें R मेथिल समूह, CH_3, के लिये प्रयुक्त है।

चित्र 31-2 ऐमिनो अम्ल एलानीन के दो त्रिविम समअवयवी।

† इस प्रकार के दक्षिणावर्ती तथा वामवर्ती अणुओं के वर्णन में "प्रकाशिक–समअवयवी" पारिभाषिक शब्द व्यवहृत होता है क्योंकि इन समअवयवियों में ध्रुवित प्रकाश के ध्रुवण तल को घूर्णित करने की क्षमता होती है। दोनों प्रकाशिक समअवयवी ध्रुवण तल को समान रूप से विभिन्न दिशाओं में घूर्णित करते हैं। ये समअवयवी विन्यास समअवयवी भी कहलाते हैं।

सबसे विलक्षण बात यह है कि इन चौबीस ऐमिनो अम्लों से पौधों तथा पशु-प्रोटीनों में प्रत्येक अम्ल के दो समअवयवियों में से केवल एक ही वर्तमान पाया जाता है और इस समअवयवी का अभिविन्यास इन समस्त ऐमिनो अम्लों के एक समान है अर्थात् ऐल्फा कार्बन परमाणु के चारों ओर R–समूह के सापेक्ष हाइड्रोजन परमाणु, कार्बोक्सिल आयन समूह तथा ऐमोनियम आयन समूह वही स्थिति अधिकृत किये होते हैं। यह अभिविन्यास L–अभिविन्यास कहलाता है—सभी प्रोटीन पूर्णतः L– ऐमिनो अम्लों से बने हुये होते हैं।

यह एक अत्यन्त पेचीदा तथ्य है। यह कोई नहीं जानता कि हमारा शरीर D–ऐमिनो अम्लों अणुओं से न निर्मित होकर केवल L-ऐमिनो अम्ल अणुओं से निर्मित हैं। वे समस्त प्रोटीन, जिन पर शोध हुये हैं, चाहे वे पशुओं से प्राप्त हुये हों या पौधों से, चाहे उच्चतर प्राणियों से हों अथवा अत्यन्त सरल जीवाणुओं—बैक्टीरियों, फफूँदों या वाइरसों तक से, सभी L– ऐमिनो अम्लों से बने हुये पाये गये हैं। जहाँ तक साधारण पदार्थों के साथ उनकी अभिक्रिया का प्रश्न है, दक्षिणावर्ती तथा वामवर्ती दोनों ही प्रकार के अणुओं के गुणधर्म बिल्कुल समान होते हैं—उनके गुणधर्मों में तभी अन्तर पाया जाता है जब वे अन्य दक्षिणावर्ती अथवा वामवर्ती अणुओं से अभिक्रिया करते हैं। जिस प्रकार L–ऐमिनो अम्लों से निर्मित सजीव प्राणियों से यह पृथ्वी बसी हुई है उसी प्रकार से वह D–ऐमिनो अम्लों से निर्मित प्राणियों से भी बनी हुई हो सकती है। यदि मनुष्य सहसा अपने यथार्थ दर्पण-प्रतिबिम्ब में रूपान्तरित हो जाय तो पहले-पहल वह यह नहीं जान पावेगा कि उसमें किसी प्रकार का परिवर्तन हुआ भी है। बस वह इतना ही जानेगा कि वह दाहिने हाथ से न लिख कर बायें हाथ से लिख रहा है, उसके बालों की माँग बाईं ओर न होकर दाहिनी ओर है, उसके हृदय की धड़कन अब बाईं ओर न होकर दाहिनी ओर हो रही है, इत्यादि, इत्यादि। वह जल पी सकेगा, वायु को साँस द्वारा भीतर ले जा सकेगा और इसकी आक्सिजन को दहन के लिये उपयोग में ला सकेगा, कार्बन डाइ आक्साइड को निकाल सकेगा—और अन्य शारीरिक क्रियाओं को पहले की ही भाँति सम्पन्न कर सकेगा—हाँ तब तक जब तक कि वह कोई साधारण भोजन न खाये। किन्तु यदि उसे साधारण वनस्पति अथवा पशु सम्बन्धी भोज्य पदार्थ खाना पड़े तो वह उसे नहीं पचा सकेगा। उसे रासायनिक प्रयोगशाला में निर्मित संश्लिष्ट D–ऐमिनो अम्लों से युक्त आहार पर ही जीवित रखा जा सकता है। उसे तब तक कोई सन्तान नहीं होगी जब तक कि उसे ऐसी पत्नी न उपलब्ध हो जाय जो स्वयं भी अपनी पूर्व आकृति की दर्पण प्रतिबिम्ब हो। तब तो यह पृथ्वी जीवन के दो सर्वथा स्वतंत्र भेदों से—दो प्रकार के पौधों, पशुओं तथा मानव प्राणियों से, बसी हुई होती जो न तो एक दूसरे के भोज्य पदार्थ को उपयोग में ला सकते, न संकर संतानें ही उत्पन्न कर सकते।

यह कोई नहीं जानता कि जीवित प्राणी ऐमिनो अम्लों से क्यों बने हुये हैं? सम्भवतः एक ही प्रकार के ऐमिनो अम्लों से निर्मित प्रोटीन अणु ही सजीव प्राणियों की रचना करने के लिये विशेष रूप से उपयुक्त होते हैं—किन्तु यदि ऐसा ही होता है तो हमें यह ज्ञात नहीं कि क्यों ऐसा होता है।† न हमें यह ही ज्ञात है कि जीवित प्राणियों का विकास D–प्राणिली में न होकर L–प्रणाली में क्यों हुआ है। यह सुझाव रखा गया है कि संयोगवश प्रथम सजीव प्राणी ने L–अभिविन्यास वाले कतिपय अणुओं को जो D–अणुओं के साथ समान संख्या में उपस्थित थे, सदुपयोग किया होगा और इसके पश्चात् जितने भी सजीव रूप विकसित हुये होंगे वे प्रारम्भिक जीवन-रूप से उत्तराधिकार के रूप में L–ऐमिनो अम्ल अणुओं का ही उपयोग करते रहे।

† एक सम्भव कारण यह हो सकता है कि L–ऐमिनो अम्लों से अथवा D–ऐमिनों अम्लों से केवल ऐल्फा कुण्डलिनी ही निर्मित हो सकती है (जिसका वर्णन अगले अनुभाग में दिया गया है) किन्तु दो के मिश्रण से नहीं क्योंकि तब R–समूह एक दूसरे का हस्तक्षेप करने लगते हैं।

हो सकता है कि इससे भी अच्छी इसकी व्याख्या की जा सके किन्तु उसका पता अभी तक किसी को नहीं है।

प्रोटीनों की संरचना : विगत शताब्दी में प्रोटीन संरचना की समस्या की और वैज्ञानिकों ने काफी ध्यान किया है। यह अत्यन्त महत्वपूर्ण समस्या है और यदि हमें इसे हल करना ही हैं तो अधुना हमें इसको शरीर-क्रियात्मक अभिक्रियाओं की प्रवृत्ति के सम्बन्ध में जितनी जानकारी है उससे कहीं अधिक जानकारी प्राप्त होनी चाहिए। तब प्रोटीन अणुओं की संरचना से सम्बन्धित यह ज्ञान हमें महत्वपूर्ण चिकित्सा-समस्याओं पर, यथा हृदय रोग, कैन्सर तथा अन्य रोगों के नियन्त्रण की समस्या पर, विचार करने में शायद अधिक सहायक सिद्ध हो।

सन् 1900 तथा 1910 की अवधि में जर्मन रसायनज्ञ एमिल फिशर (1852-1919) ने ऐसा सशक्त प्रमाण प्राप्त किया कि जिससे यह सूचित हुआ कि प्रोटीनों में ऐमिनो अम्ल दीर्घ शृंखलाओं के रूप में, जिन्हें **बहु-पेपटाइड शृंखलायें** कहते हैं, जुड़े रहते हैं। उदाहरणार्थ, ग्लाइसीन के दो अणुओं को जल के निष्कासन द्वारा संघनित करके ग्लाइसिल-ग्लाइसीन का द्विगुण-अणु निर्मित किया जा सकता है, जैसा कि चित्र 30.1 में प्रदर्शित है। इस प्रकार से निर्मित बन्ध को **पेपटाइड बन्ध** कहते हैं। बन्ध निर्मित करने के इस प्रक्रम की पुनरावृत्ति की जा सकती हैं जिससे कई ऐमिनों अम्ल अवशेषों वाली एक दीर्घ शृंखला निर्मित हो सकती है, जैसी कि चित्र 30.1 में प्रदर्शित हैं।

एक प्रोटीन अणु में बहु-पेपटाइड शृंखलाओं की संख्या निर्धारित करने के लिये रासायनिक विधियाँ विकसित की गई हैं। इन विधियों में एक ऐसे अभिकर्मक (फ्लुओरा डाइ नाइट्रोबेंजीन) का व्यवहार किया जाता हैं जो बहु-पेपटाइड शृंखला के एक सिरे पर स्थित ऐमिनो अम्ल अवशेष के मुक्त ऐमिनो समूह से संयोग करके एक रंगीन संकर बनाता है जिसे पृथक् कर लिया जाता है और फिर प्रोटीन को रचक ऐमिनो अम्लों में (तथा अन्तिम ऐमिनो अम्ल जिसमें रंगीन समूह संयुक्त रहता है) जलअपघटित करके उनकी पहचान कर ली जाती है। उदाहरणार्थ, अश्रुओं में तथा अंडे की सफेदी में प्राप्य प्रोटीन लाइसोज़ाइम, जिसमें जीवाणुओं को नष्ट करने की शक्ति रहती है, का अणुभार परा-अपकेन्द्रित्र (अल्ट्रासेंट्रीफ्यूज) के व्यवहार के द्वारा लगभग 14000 प्राप्त हुआ है और उसमें लगभग 125 ऐमिनो अम्ल अवशेष पाये गये हैं। उपर्युक्त रासायनिक विधि से यह दिखाया जा चुका है कि शृंखला के एक छोर में केवल एक ही मुक्त ऐमिनो समूह होता हैं जिससे यह निष्कर्ष निकाला गया कि अणु में केवल एक बहु-पेपटाइड शृंखला होती है। यदि इस बहु-पेपटाइड शृंखला को फैलाया जाय तो यह लगभग 450Å लम्बी होगी। किन्तु सेंट्री-फ्यूज, एक्स-किरण विवर्तन तथा अन्य अनुसन्धान-विधियों द्वारा यह ज्ञात हुआ है कि लाइसोज़ाइम अणु का आकार प्राय: गोलाकार होता है जिसका व्यास लगभग 25Å है। अत: बहु-पेपटाइड शृंखला को फैलाया नहीं जा सकता किन्तु गोलिकाकार (वर्तल) अणु बनने के लिये उसे आगे तथा पीछे मोड़ना पड़ेगा।

बहु-पेपटाइड शृंखलाओं में ऐमिनो अम्ल अवशेषों के क्रम को अर्वाचीनतः इन्सुलिन नामक प्रोटीन के लिये निश्चित किया गया है। इन्सुलिन अणु का अणु भार लगभग 12,000 है। इसमें चार बहु-पेपटाइड शृंखलायें होती हैं जिनमें से दो में से प्रत्येक में 21 ऐमिनो अम्ल अवशेष तथा शेष दो में 30 ऐमिनो अम्ल अवशेष होते हैं। सन् 1945 तथा 1952 के बीच के वर्षों में अंग्रेज जीव रसायनज्ञ एफ० सैंगर तथा उसके सहयोगियों ने लघु शृंखलाओं तथा दीर्घ शृंखलाओं में ऐमिनो अम्लों के अनुक्रम का निर्धारण किया। अणु की चारों शृंखलायें एक दूसरे से सिस्टीन अवशेषों के अर्धों के मध्य गन्धक-गन्धक बन्धों द्वारा जुड़ी रहती हैं (देखिये चित्र 31.1)।

प्रोटीनों की संरचना पर विचार करते हुये विभिन्न प्रोटीनों की वृहत् संख्या (एक मानव

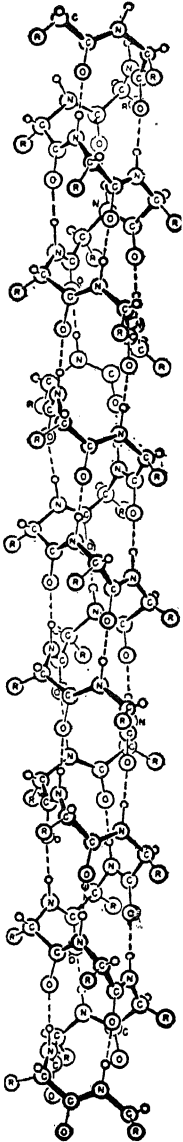
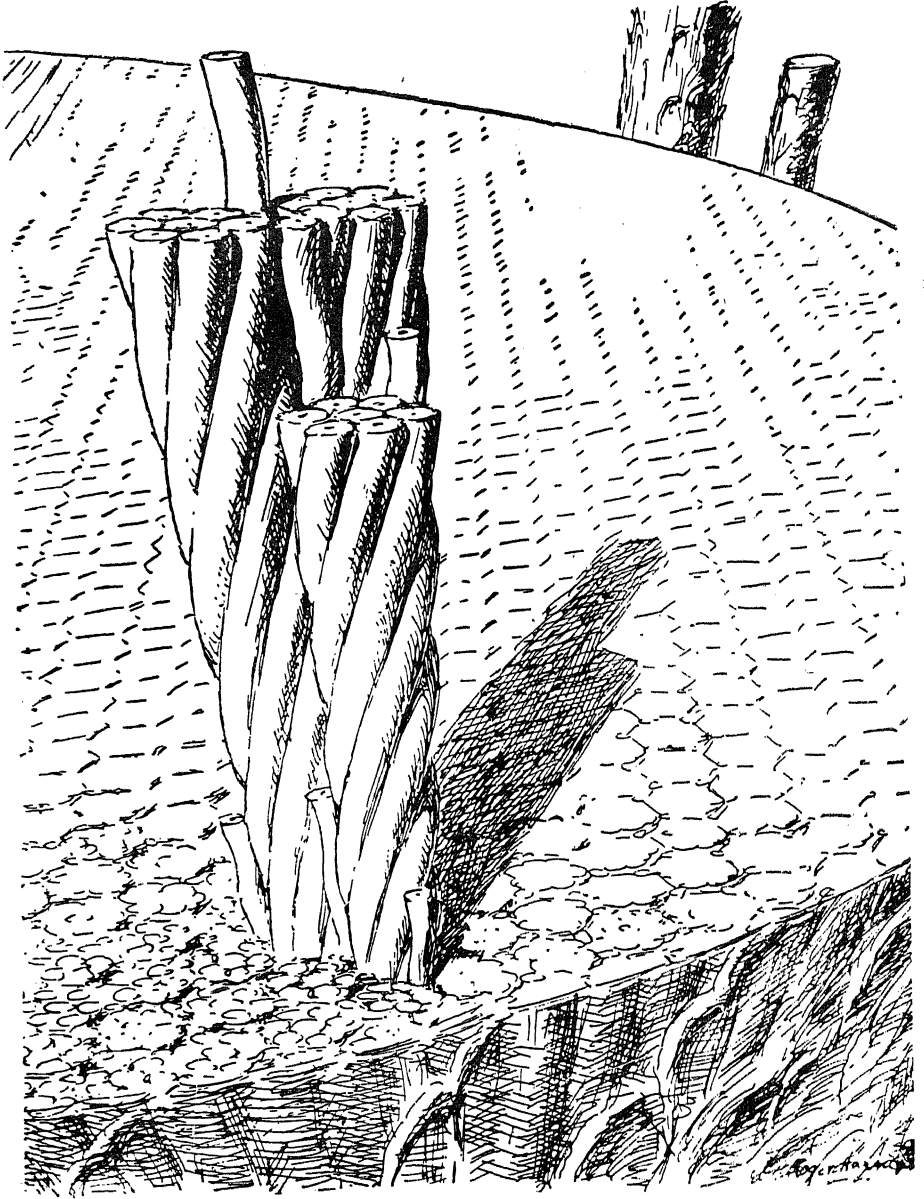
प्राणी में 50,000 विभिन्न प्रोटीन होते हैं) का पाया जाना आश्चर्यजनक नहीं है। प्रोटीन अणु एक दूसरे से न केवल विभिन्न ऐमिनो अम्लों के अवशेषों की संख्या के कारण पृथक् हो सकते हैं बल्कि बहु-पेपटाइड श्रृंखला में अवशेषों के क्रम तथा श्रृंखलाओं के मुड़ने (वलन) की विधि के अनुसार भी पृथक् होंगे। इस प्रकार से सम्भव संरचनाओं की संख्या बहुत बड़ी है।

लाइसोज़ाइम, इन्सुलिन तथा हीमोग्लोबिन जैसे प्रोटीनों में कतिपय ऐसे विशिष्ट णगुधर्म पाये जाते हैं जिनके कारण वे प्राणी के लिये अत्यन्त उपयोगी हैं। लाइसोज़ाइम में कतिपय जीवाणुओं को विदीर्ण कर देने की क्षमता होती है जिसके कारण यह संक्रमण के विरुद्ध प्राणियों की रक्षा करता है। इन्सुलिन एक हार्मोन है जो शरीर में शर्करा के आक्सीकरण प्रक्रम को सहायता पहुँचाता है। हीमोग्लोबिन में आक्सिजन के साथ व्युत्क्रमत: संयोग करने की क्षमता होती है जिससे यह फेफड़ों में अपने साथ आक्सिजन अणुओं को संलग्न कर लेता है और फिर ऊतकों में उन्हें मुक्त करता रहता है। इन सुस्पष्ट गुणधर्मों से यह प्रदर्शित होता है कि प्रोटीन अणुओं की अत्यन्त नियत संरचनायें होती हैं।

जो प्रोटीन अपने अभिलक्षणिक गुणधर्मों को स्थिर रखता है **प्राकृत प्रोटीन** कहलाता है। जिस रूप में हीमोग्लोबिन लाल कोशिकाओं में अथवा भलीभाँति तैयार किये गये हीमोग्लोबिन विलयन में वर्तमान रहता है, और आक्सिजन के साथ व्युत्क्रमत: संयोग करने की क्षमता रखता है, **प्राकृत हीमोग्लोबिन** कहलाता है। अनेक प्रोटीन अत्यन्त सरलता से अपने अभिलक्षणिक गुणधर्मों को त्याग देते हैं। तब उन्हें **विकृत** कहा जाता है। हीमोग्लोबिन के विलयन को केवल 65° से० तक गरम करके विकृत किया जा सकता है। तब यह स्कन्दित होकर विकृत हीमोग्लोबिन का ईंटिया लाल अविलेय स्कंदन निर्मित करता है। अधिकांश अन्य प्रोटीनों को भी लगभग इसी ताप तक गरम करके विकृत किया जाता है। उदाहरणार्थ, अंड श्वेत एक विलयन है जिसमें प्रधानत: **ओवैल्बुमिन** प्रोटीन रहता है जिसका अणु भार 43,000 है। ओवैल्बुमिन एक विलेय प्रोटीन है। जब इसके विलयन को लगभग 65° से० पर थोड़ी देर तक गरम किया जाता है तो ओवैल्बुमिन विकृत हो जाता हैं और विकृत ओवैल्बुमिन का एक अविलेय श्वेत स्कंदन बन जाता है। जब अंडे को पकाया जाता है तब भी यही क्रिया देखी जाती है।

ऐसा विश्वास किया जाता है कि विकृतीकरण-प्रक्रम में प्राकृत प्रोटीन की अभिलक्षणिक संरचना की बहु-पेपटाइड श्रृंखलाओं का विकुण्डलीकरण होता है। विकृत हीमोग्लोबिन अथवा विकृत ओवैल्बुमिन के अवसाद में प्रोटीन के विभिन्न अणुओं की विकुण्डलित बहु-पेपटाइड श्रृंखलायें एक दूसरे से इस प्रकार उलझी रहती हैं कि वे पृथक् नहीं की जा सकती। यही कारण है कि विकृत प्रोटीन अविलेय होता है। कतिपय रासायनिक अभिकर्मक, जिनमें सान्द्र अम्ल, सान्द्र क्षार तथा ऐलकोहल सम्मिलित हैं, बहुत अच्छे विकृतीकारक हैं।

प्रोटीनों में बहु-पेपटाइड श्रृंखलाओं की प्रमुख वलन-विधि की खोज अर्वाचीनत: एक्स-किरण-विवर्तन विधि के व्यवहार द्वारा की गई है। चित्र 31.3 में प्रदर्शित विधि से बहु-पेपटाइड श्रृंखला एक कुण्डलिनी में मुड़ी रहती है। कुण्डलिनी के प्रत्येक मोड़ में लगभग 3.6 ऐमिनो अम्ल अवशेष और 5 मोड़ में लगभग 18 अवशेष रहते हैं। प्रत्येक अवशेष अगले तथा पिछले मोडों के अवशेषों से N—H समूहों के मध्य के हाइड्रोजन बन्धों तथा C=O समूहों के आक्सिजन परमाणु से श्रृंखलित होते हैं। विभिन्न अवशेषों की पार्श्व श्रृंखलायें, R, कुण्डलिनी से अरीयत: बाहर निकली हुई होती है और उनके लिये इतना स्थान रहता है जिससे अवशेषों का अनुक्रम स्वेच्छ बन जाता है। ऐसा अभिविन्यास **ऐल्फा-कुण्डलिनी** कहलाता है।

अनेक तन्तुमय प्रोटीन, जिनमें बाल, नाखून, सींग तथा पेशी सम्मिलित हैं बहु-पेप-टाइड शृंखलाओं से बने होते हैं जिनका अभिविन्यास ऐल्फा-कुण्डलिनी के सदृश होता है। ये एक दूसरे के समान्तर व्यवस्थित होती हैं और कुण्डलिनी की अक्षि तन्तु की दिशा में रहती है। इनमें से कुछ प्रोटीनों में ऐल्फा कुण्डलिनी के अभिविन्यास वाली बहु-पेपटाइड शृंख-लायें एक दूसरे के चारों ओर इस प्रकार मुड़ी होती हैं कि उनसे कैबेल या रस्सियाँ (चित्र 31.4) बन जाती हैं। बाल तथा सींग को उनकी सामान्य लम्बाई से दूने से भी अधिक विस्तीर्ण किया जा सकता है। इस प्रक्रम में ऐल्फा कुण्डलिनी के हाइड्रोजन बन्ध टूट जाते

चित्र 31-3 अनेक प्रोटीनों में पाई जाने वाली बहु-पेपटाइड शृंखला का हाइ-ड्रोजन-बन्धित कुण्डलाकार विन्यास—यानी α कुण्डलिनी का चित्र। इसमें बहु-पेपटाइड शृंखला वामवर्ती स्क्रू के विन्यास के रूप में कुण्डलित है जिससे कुण्डलिनी के प्रत्येक मोड़ में लगभग 3.6 ऐमिनो अम्ल अवशेष हैं। R से अंकित वृत्त विभिन्न ऐमिनो अम्ल के अवशेषों की पार्श्व शृंखलाओं को प्रदर्शित करते हैं।

चित्र 31-4 केश, नाखून, मांसपेशी तथा सम्बद्ध तन्तुमय प्रोटीन की आणुक संरचना को प्रदर्शित करने वाला चित्र । प्रोटीन अणुओं में कुण्डलिनी—जैसा विन्यास देखा जाता है (चित्र 31-3) । इस चित्र में प्रत्येक अणु को एक दण्ड के रूप में प्रदर्शित किया गया है जिसमें वृत्ताकार काट है । इन तन्तुमय प्रोटीनों में सात सूत्रीय केबिल होते हैं जिनमें एक केन्द्रीय कुण्डलिनी होती है और शेष छह परस्पर इसके चारों ओर बटे रहते हैं । इन केबिलों के बीच के स्थान अतिरिक्त कुण्डलिनियों द्वारा पूरित रहते हैं ।

है और बहु-पेपटाइड श्रृंखलायें कर्षित अभिविन्यास को प्राप्त होती हैं। रेशम के तन्तु कर्षित (खिंचा) अभिविन्यास वाली बहु-पेपटाइड श्रृंखलाओं से बने होते हैं जो एक दूसरे से पार्श्व में निकले हुये हाइड्रोजन बन्धों से जुड़े होते हैं।

यह ज्ञात किया गया है कि लाइसोज़ाइम, इन्सुलिन तथा अन्य अनेक विलेय प्रोटीनों में बहु-पेपटाइड श्रृंखलायें होती हैं जो ऐल्फा-कुण्डलिनी के अभिविन्यास में वलित होती हैं। इन अणुओं में कोई एक बहु-पेपटाइड श्रृंखला एकाकी कुण्डलिनी का निर्माण न करके एक लघु खंड में कुण्डलीकृत रहती है जिसका अभिविन्यास ऐल्फा कुण्डलिनी के समान होता है—कुण्डलिनी में लगभग आधे दर्जन मोड़ होते हैं और फिर अन्य कुण्डलिनी-खण्ड से सेतुबद्ध रहता है।

31-4 उपापचयी प्रक्रम—किण्वज (ऐंजाइम) तथा उनकी क्रिया

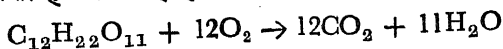
सजीव प्राणियों में जो रासायनिक अभिक्रियायें घटित होती हैं वे **उपापचयी प्रक्रम** कहलाती हैं। ये अभिक्रियायें नाना प्रकार की होती हैं। यह विचार करें कि जो भोजन खाया जाता है उसका क्या होता है? भोजन में जटिल शर्करायें, विशेषतः स्टार्च (मंड), हो सकती हैं जो पाचन की क्रिया में सरल शर्कराओं में विखण्डित हो जाती हैं और इसके पश्चात् वे पाचन-प्रणाली की दीवालों से होकर रक्त धारा में प्रवेश करती हैं। तब ये शर्करायें यकृत में पहुँच कर ग्लाइकोजन (पशु स्टार्च) में परिणत हो जाती हैं जिसका सूत्र वही होगा जो स्टार्च, $(C_6H_{10}O_5)x$, का है जिसमें x एक बहुत बड़ी संख्या है। ग्लाइकोजन तथा अन्य बहुशर्करायें पशुओं के लिये महत्वपूर्ण ऊर्जा स्रोत का काम करती हैं। ये आक्सिजन के साथ संयोग करके कार्बन डाइ आक्साइड तथा जल निर्मित करती हैं, तथा ऊर्जा मुक्त होती है जिसका कुछ अंश कार्य करने में तथा कुछ अंश शरीर को उष्ण रखने में सहायक होता है।

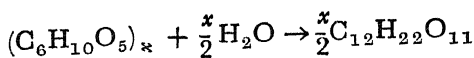
पहिले ही इसका उल्लेख किया जा चुका है कि हमारे खाद्य पदार्थों के प्रोटीन आमाशय तथा अन्त्रिकाओं में पहुँच कर ऐमिनो-अम्लों अथवा सरल पेपटाइडों में विखण्डित हो जाते हैं, जो उनकी दीवालों को भेद करके रक्त-धारा में पहुँच जाते हैं और तब प्राणी के लिये आवश्यक विशिष्ट प्रोटीनों में परिवर्तित हो जाते हैं। शरीर के प्रोटीनों की क्षय-क्रिया भी चलती रहती है। उदाहरणार्थ, लाल कणिकाओं का जीवन-काल कुछ ही सप्ताहों का होता है जिसके बीतने पर वे नष्ट हो जाती हैं और उनके स्थानों को नवनिर्मित लाल कोशिकायें ग्रहण कर लेती हैं। विखण्डित प्रोटीन अणुओं का नाइट्रोजन यूरिया, $CO(NH_2)_2$, के रूप में मूत्र द्वारा बहिष्कृत हो जाता है।

पाचन क्रिया के अन्तर्गत ग्रहण की गई वसाय भी सरलतर पदार्थों में अपघटित हो जाती हैं जिनका उपयोग शरीर द्वारा ईंधन तथा संरचनात्मक सामग्री के रूप में किया जाता है।

शरीर में होने वाली कतिपय रासायनिक अभिक्रियाओं को प्रयोगशाला में बीकरों अथवा पलिधों में भी सम्पन्न किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, प्रयोगशाला में प्रोटीन में सान्द्र अम्ल डाल कर तथा फिर उसे काफी समय तक गरम करके उसे ऐमिनो अम्लों में अपघटित किया जा सकता है। इसी प्रकार से चीनी (इक्षु शर्करा) को कार्बन डाइ आक्साइड तथा जल में आक्सीकृत किया जा सकता है। यदि चीनी के ड़ले में थोड़ी सी सिगरेट की

राख अथवा कोई अन्य ठोस पदार्थ रगड़ा जाय तो चीनी को दियसलाई की काड़ी से जलाया जा सकता है। तब यह हवा में जलकर कार्बन डाइ आक्साइड तथा जल उत्पन्न करेगी :

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 \rightarrow 12CO_2 + 11H_2O$$

किन्तु इन रासायनिक अभिक्रियाओं को मानव शरीर के ताप पर प्रयोगशाला में पौधों या पशुओं से उपलब्ध विशिष्ट पदार्थों की उपस्थिति के अतिरिक्त सम्पन्न कर सकना सम्भव नहीं हो सका। ऐसे पदार्थ, जिन्हें **किण्वज** (ऐंजाइम) कहा जाता है, प्रोटीन होते हैं जिनमें कतिपय अभिक्रियाओं के लिये उत्प्रेरकीय क्षमता होती है। जैसे कि लार में एक विशिष्ट प्रोटीन, जो लार वाला **ऐमाइलेस या टायलिन** नामक ऐंजाइम है, होता है जिसमें स्टार्च को माल्टोस, $C_{12}H_{22}O_{11}$, नामक शर्करा में अपघटन को उत्प्रेरित करने की क्षमता होती है। लार के (सैलिवरी) ऐमाइलेस द्वारा उत्प्रेरित अभिक्रिया इस प्रकार है :–

$$(C_6H_{10}O_5)_x + \frac{x}{2}H_2O \rightarrow \frac{x}{2}C_{12}H_{22}O_{11}$$

जब भोजन चबाया जाता है तो लार (सैलाइवा) भोजन के साथ, यथा आलू के साथ, मिश्रित हो जाती है और आमाशय में भोजन के पहुँचने के कुछ ही मिनटों में सैलिवरी ऐमाइलेस स्टार्च को माल्टोस में परिणत कर देता है।

इसी प्रकार आमाशय में एक दूसरा किण्वज **पेप्सिन** होता है जो प्रोटीनों के एमिनो अम्लों में जलअपघटित होने की अभिक्रिया में अत्यन्त प्रभावी उत्प्रेरक का कार्य करने में अर्थात् जल के साथ अभिक्रिया करके पेपटाइड बन्ध को खण्डित करके एक ऐमिनो समूह तथा एक कार्बोक्सिल समूह बनाने में समर्थ होता है। पेप्सिन कुछ-कुछ अम्लीय विलयन में ही अत्यधिक प्रभावशाली ढंग से कार्य कर सकता है। जठर-रस सचमुच ही अत्यधिक अम्लीय होता है। इसका पी-एच लगभग 0.8 होता है अतः यह 0.1F हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से भी कुछ अधिक अम्लीय होता है।

आमाशय में **रेनिन** नामक किण्वज भी होता है जो दुग्ध के पाचन में सहायक होता है। और एक किण्वज **लिपेस** भी है जो सरलतर पदार्थों के रूप में वसाओं के अपघटन को उत्प्रेरित करता है। बहुशर्कराओं, प्रोटीनों तथा वसाओं के पाचन में पाचनक्रिया की दिशा में आँतों में अतिरिक्त किण्वज भी भाग लेते हैं। ये किण्वज आन्त्रिक रस, अग्नाशय-रस तथा पित्त में रहते हैं।

हमारे रक्त तथा कोशिकाओं में होने वाली रासायनिक अभिक्रियायें भी किण्वजों द्वारा सामान्य रूप से उत्प्रेरित होती हैं। उदाहरणार्थ, चीनी (शर्करा) का आक्सीकरण प्रक्रम अत्यन्त जटिल है जिसमें अनेक चरण होते हैं और यह विश्वास किया जाता है कि इनमें से प्रत्येक चरण को उत्प्रेरित करने वाले विशिष्ट किण्वज वर्तमान हैं। यह अनुमान लगाया गया है कि मनुष्य के शरीर में बीस से तीस हजार तक विभिन्न किण्वज होने चाहिये और प्रत्येक को इस प्रकार से गठित होना चाहिये कि प्राणी के लिये उपयोगी विशेष रासायनिक अभिक्रिया में प्रभावी उत्प्रेरक का काम कर सके।

अर्वाचीन वर्षों में अनेक किण्वज पृथक् किये गये हैं और उनका परिष्करण हुआ है। और सचमुच ही इनमें से अनेक क्रिस्टलित भी हुये हैं। किण्वजों की उत्प्रेरकीय सक्रियता की प्रक्रिया को ज्ञात करने के प्रयत्नों के फलस्वरूप तमाम कार्य किया जा चुका है। फिर भी अभी तक न तो किसी किण्वज की संरचना निश्चित करने में और न किण्वज की कार्य-विधि को खोज निकालने में ही कोई सफल हुआ है। यह व्यापक समस्या जीव-रसायन की समस्त समस्याओं में से अत्यन्त महत्वपूर्ण है।

31–5 विटामिन

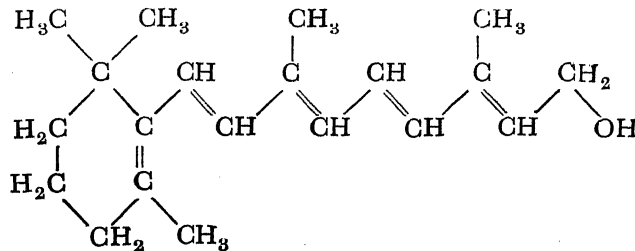
ऊपर इसका उल्लेख किया जा चुका है कि अच्छे स्वास्थ्य के लिये मनुष्य के आहार में नौ ऐमिनो-अम्लों की आवश्यकता होती है। किन्तु न तो इन ऐमिनो अम्लों की पूर्ति करने वाले प्रोटीनों से, और न ऊर्जा प्रदान करने वाले कार्बोहाइड्रेटों तथा वसाओं की पर्याप्त मात्रा से ही काम चल सकता है। स्वास्थ्य के लिये अकार्बनिक तथा कार्बनिक दोनों ही प्रकार के अन्य पदार्थों की आवश्यकता पड़ती है।

मनुष्य को स्वस्थ रहने के लिये भोजन में जिन अकार्बनिक घटकों की उपस्थिति आवश्यक होती है उनमें से हम सोडियम आयन, क्लोराइड आयन, पोटैसियम आयन, कैल्सियम आयन, मैगनीशियम आयन, आयोडाइड आयन, फास्फोरस (जो फास्फेट के रूप में ग्रहण किया जा सकता है) तथा अनेक संक्रमण धातुओं का उल्लेख कर सकते हैं। लोह की आवश्यकता हीमोग्लोबिन तथा शरीर में किण्वज का कार्य करने वाले अन्य कुछ प्रोटीन अणुओं के संश्लेषण में पड़ती है। आहार में पर्याप्त लोह न होने से रक्तालपता विकसित होने लगती है। ताम्र भी आवश्यक है और ऐसा प्रतीत होता है कि यह हीमोग्लोबिन तथा शरीर के अन्य लोह युत यौगिकों के निर्माण में काम आता है।

आवश्यक ऐमिनो अम्लों के अतिरिक्त स्वास्थ्य के लिये जिन कार्बनिक यौगिकों की आवश्यकता पड़ती है वे **विटामिन** कहलाते हैं। मनुष्य को कम से कम 13 विटामिनों की आवश्यकता होती है, ये हैं—विटामिन A, B_1 (थायमीन), B_2 (रिबोफ्लैविन), B_6 (पिरिडाक्सिन), B_{12}, C (ऐस्कार्बिक अम्ल), D, K, नायसिन, पैंटोथेनिक अम्ल, इनासिटाल, पैरा-ऐमिनो बेंजोइक अम्ल तथा बायोटिन।

यद्यपि एक शताब्दी से भी पहले से यह ज्ञात था कि आहार के नियन्त्रित हो जाने से कुछ रोग हो जाते हैं और आहार में भोज्य कारकों के मिला देने से वे दूर भी किये जा सकते हैं (जैसे कि स्कर्वी की रोकथाम के लिये चूना-जल) किन्तु इन आवश्यक भोज्य कारकों की रासायनिक पदार्थों के रूप में पहचान कुछ वर्ष पूर्व तक न की जा सकी। इन पदार्थों के पृथक्करण एवं इनकी संरचना के निश्चयन की दिशा में अर्वाचीन वर्षों में तीव्र प्रगति हुई है और आजकल आहार पूरक के रूप में अनेक विटामिन संश्लिष्ट किये जा रहे है। सामान्यत: ऐसा आहार प्राप्त किया जा सकता है जिसमें समस्त आवश्यक भोज्य पदार्थों की संतोषजनक मात्रा वर्तमान हो किन्तु कुछ मामलों में विटामिन-उत्पादकों द्वारा आहारपूर्ति करना बुद्धिमानी का काम है।

विटामिन ए (A) का सूत्र $C_{20}H_{29}OH$ है और संरचना—

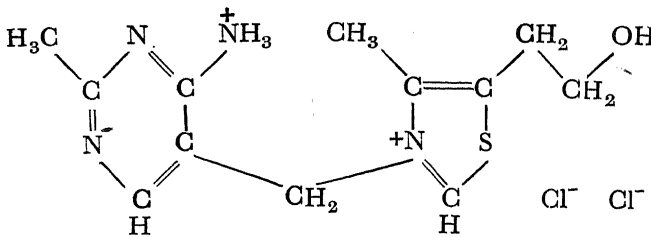
```
H3C      CH3           CH3            CH3
   \    /               |              |
     C        CH        C       CH     C       CH2
   /   \    /   \\    /   \\  /   \\  /  \\   /   \
H2C      C        CH       CH       CH      CH      OH
 |       ||
H2C      C
   \    /  \
    CH2     CH3
```

यह एक पीला, तैलमय पदार्थ है जो प्रकृति में मक्खन-स्नेह तथा मत्स्य तैलों में पाया जाता है। आहार में विटमिन-ए की कमी से नेत्रों में पपड़ियाँ पड़ जाती हैं और चर्म में भी इसी

प्रकार की अपसामान्यता आ जाती है और नेत्रों तथा चर्म में संक्रमण के प्रति प्रतिरोधकता घट जाती है। साथ ही रात्रि में कम दिखाई पड़ने लगता है, जिसे **रतौंधी** कहते हैं। दृष्टि की दो प्रक्रियायें हैं—एक तो नेत्र के रैटिना (दृष्टिपटल) के शंकुओं में स्थित होती है जो गर्तिका (दृष्टि केन्द्र) के पार्श्व में विशेष रूप से संकेन्द्रित रहते हैं और दूसरी रैटिना के दंडों में। रंग-दृष्टि जो साधारण दृष्टि होती है और प्रकाश की सामान्य तीव्रता होने पर प्रयुक्त होती है, उसमें रैटिनीय शंकु काम आते हैं। रात्रि-दृष्टि में दंड होते हैं और यह प्रकाश की अत्यन्त कम तीव्रता पर कार्य करती है। यह ज्ञात किया गया है कि दण्डों में **दृष्टि-नीललोहित** नामक कोई प्रोटीन रहता है जो रात्रि-दृष्टि के प्रक्रम में भाग लेता है। विटामिन-ए दृष्टि-नीललोहित अणु का व्यतिरिक्त समूह होता है अतः इस विटामिन की कमी से रात्रि में देखने की शक्ति कम हो जाती है।

दृष्टि-नील लोहित जैसा प्रोटीन जिसकी संरचना में ऐमिनो अम्ल अवशेषों के अतिरिक्त एक अभिलक्षणिक रासायनिक समूह होता है, **संयुग्मी प्रोटीन** कहलाता है। संयुग्मी प्रोटीन में ऐसा अभिलक्षणिक समूह **व्यतिरिक्त समूह** कहलाता है। संयुग्मी प्रोटीन का दूसरा उदाहरण हीमोग्लोबिन है। प्रत्येक हीमोग्लोबिन अणु में एक सरल प्रोटीन होता है जिसे ग्लोबिन कहते हैं। इसके साथ चार व्यतिरिक्त समूह संलग्न होते हैं जिन्हें **हीम समूह** कहा जाता है। हीम समूह का सूत्र $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$ है।

यह आवश्यक नहीं है कि विटामिन-ए के अभाव-लक्षणों को रोकने के लिये भोजन में विटामिन-ए ही वर्तमान हो। कतिपय कार्बोहाइड्रेट जिन्हें **कैरोटीन** कहते हैं और जिनका सूत्र $C_{40}H_{56}$ है (लाइकोपीन की ही संरचना की भाँति, चित्र 30.1) शरीर में विटामिन-ए में रूपान्तरित हो सकते हैं। ये पदार्थ, जिन्हें **प्रोविटामिन-ए** (आदि विटामिन) कहा जाता है, लाल तथा पीले पदार्थ होते हैं जो गाजर, टमाटर तथा अन्य तरकारियों एवं फलों एवं दुग्ध, मक्खन, हरी पत्तीदार तरकारियों और अंडों में भी पाये जाते हैं।

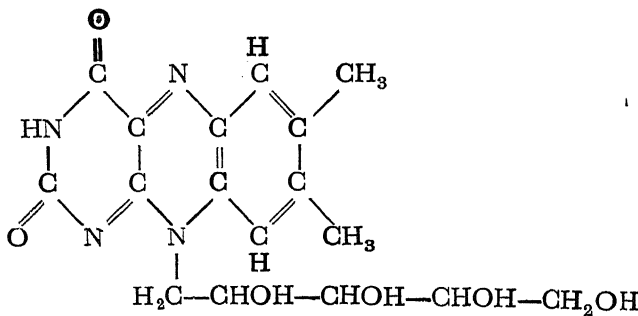
थायमीन अथवा विटामिन B_1 का निम्न सूत्र है (जो थायमीन क्लोराइड का है)

```
H3C     N     +NH3      CH3            CH2    OH
   \   / \\   /            \           /  \   /
    C       C                C=====C       CH2
    ||      |                |     |
    N-      C               +N     S
     \     //  \           //    /
      C          CH2       C           Cl-   Cl-
      H                    H
```

आहार में थायमीन की कमी से बेरीबेरी नामक तन्त्रिका रोग हो जाता है जो पहले पूर्वी देशों में अत्यधिक प्रचलित था। 1900 ई० के पहले ही जावा में आइजकमैन ने यह ज्ञात किया कि आहार में अधिकांशतः पालिशदार (परिष्कृत) चावल प्रयुक्त होने से बेरीबेरी नामक रोग हो जाता है और यदि आहार में चावल की टूटन (पालिशों) को मिला दिया जाय तो यह रोग दूर किया जा सकता है। सन् 1911 में कैसिमिर फंक ने यह कल्पना की कि बेरीबेरी तथा इसी प्रकार के अन्य रोग एक ऐसे पदार्थ के अभाव के कारण हैं जो किसी भी सन्तोषजनक आहार में वर्तमान रहता है किन्तु न्यूनतामय आहार में नहीं पाया जाता। उसने इस पदार्थ को जिसके अभाव से बेरीबेरी उत्पन्न होती है, पृथक् करने का प्रयत्न भी किया। उसने इस प्रकार के पदार्थों के लिए **विटामिन** नाम भी गढ़ा (उसने इसकी वर्तनी

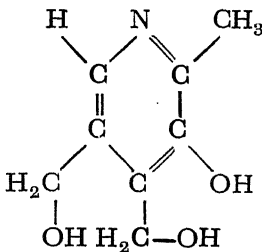
'विटैमीन' रखी क्योंकि उसने सोचा था कि ये पदार्थ ऐमीन है)। विटामिन B_1 अर्थात् थायमीन, की संरचना सन् 1936 में आर० आर० विलियम्स, ई० आर० बुकमान तथा उनके सहयोगियों ने निर्धारित की।

ऐसा प्रतीत होता है कि थायमीन शरीर की कोशिकाओं में उपापचयी प्रक्रमों के लिये आवश्यक होता है किन्तु इसकी कार्य-विधि ज्ञात नहीं है। ऐसा प्रमाण उपलब्ध होता है कि कार्बोहाइड्रेटों के आक्सीकरण में यह किसी प्रकिण्व का व्यतिरिक्त समूह होता है। यह विटामिन आलुओं, समूचे अनाजों, दूध, शूकर मांस, अंडों तथा अन्य तरकारियों एवं मांसों में वर्तमान रहता है।

रिबोफ्लैबिन (विटामिन B_2) की संरचना निम्न प्रकार है :—

```
        O
        ‖            H
        C     N      C      CH3
       / \  //  \  /   \\  /
    HN    C      C       C
    |     |      ‖       |
    C     C      C       C
   // \  //  \  /  \   // \
  O    N      N      C     CH3
              |      H
             H2C—CHOH—CHOH—CHOH—CH2OH
```

वृद्धि के लिये तथा चर्म को स्वस्थ रखने के लिये अत्यावश्यक प्रतीत होता है। रिबोफ्लैबिन **पीत किण्वज** के व्यतिरिक्त समूह के रूप में ज्ञात है और यह पशु-शरीर में ग्लुकोस तथा अन्य कुछ पदार्थों के आक्सीकरण को उत्प्रेरित करता है।

बिटामिन B_6 (पिरिडॉक्सिन) का सूत्र निम्न है :

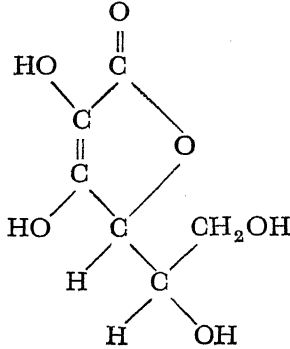
```
   H      N     CH3
    \   /  \\   /
      C       C
      ‖       |
      C       C
    /   \   // \
  H2C     C     OH
  |       |
  OH    H2C—OH
```

यह खमीर (यीस्ट), यकृत, चावल की पालिशों तथा अन्य वनस्पति एवं पशु भोज्यों में पाया जाता है और संश्लिष्ट रूप में भी उत्पन्न होता है। इसमें वृद्धि को प्रोत्साहित करने तथा चर्म के फफोलों (डरमैटिटिस) को रोकने की क्षमता होती है।

बिटामिन B_{12} रक्त की लाल कणिकाओं के निर्माण में भाग लेता है। यह घातक रक्ताल्पता के उपचार में भी प्रयुक्त किया जा सकता है और सम्भवत: शरीर-क्रियात्मक सक्रियता के लिये विख्यात पदार्थों में सर्वाधिक कारगर है:– प्रतिदिन 1 माइक्रोग्राम (1×10^{-6} ग्रा०) विटामिन B_{12} रोग के नियन्त्रण में प्रभावी सिद्ध होता है। इस विटामिन को यकृत-ऊतक से भी पृथक् किया जा सकता है और फफूँदी तथा अन्य सूक्ष्म जीवाणुओं द्वारा भी उत्पन्न किया जा सकता है। अभी तक विटामिन B_{12} अणु की संरचना निर्धारित नहीं की जा सकी है। हाँ, यह ज्ञात है कि इसका अणु भार लगभग 1400 है और प्रत्येक अणु

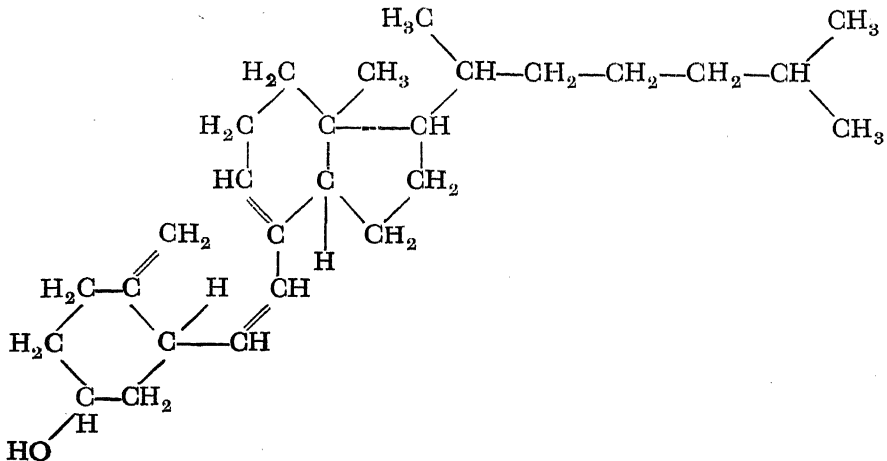
में एक कोबाल्ट परमाणु होता है। कोबाल्ट का एक यही ऐसा यौगिक है जो मनुष्य शरीर में पाया जाता है।

ऐस्कार्बिक अम्ल या विटामिन-सी : एक अत्यन्त महत्वपूर्ण जल विलेय विटामिन है। आहार में विटामिन-सी की कमी से **स्कर्वी** हो जाता है, जिसमें भार की क्षति, सामान्य दुर्बलता, मसूड़ों तथा चर्म की रुधिर स्रावी अवस्था, दाँतों का हिलना तथा अन्य लक्षण दिखाई पड़ते हैं। दाँतों की स्वस्थ वृद्धि इसी विटामिन की पूर्ति पर निर्भर करती है और इसकी कमी से अनेक रोगों के हो जाने की सम्भावना रहती है।

ऐस्कार्बिक अम्ल का सूत्र निम्न है :

```
           O
           ‖
   HO      C
     \    / \
      C       \
      ‖        O
      C       /
     / \     /
  HO     C        CH2OH
        / \      /
       H    C
           / \
          H   OH
```

यह विटामिन अनेक खाद्यों में विशेषतया हरी काली मिर्च, शलजम की हरीतिमा, गाजर की हरीतिमा, पालक, संतरे के रस तथा टमाटर के रस में वर्तमान रहता है। प्रतिदिन लगभग 60 मिग्रा॰ विटामिन-सी की आवश्यकता पड़ती है।

विटामिन-डी की आवश्यकता सूखे रोग की रोकथाम के लिये आवश्यक है जो कि हड्डियों की कुरचना एवं दाँतों की असन्तोषजनक वृद्धि से सम्बन्धित रोग है। ऐसे कई पदार्थ हैं जिनमें सूखारोग प्रतिरोधी सक्रियता पाई जाती है। वह रूप जो मत्स्य यकृतों से प्राप्त तैलों में पाया जाता है विटामिन डी$_3$ कहलाता है और उसकी निम्न रासायनिक संरचना होती है :

```
                         H3C                                  CH3
                            \                                /
               H2C    CH3    CH—CH2—CH2—CH2—CH
              /   \   /     /                    \
          H2C      C——————CH                      CH3
           |       |       |
          HC       C       CH2
            \\    / | \    /
   CH2        C     |   CH2
    \\        |     H
H2C—C     H   CH
  /   \   |  //
H2C    C——CH
  \   /
   C—CH2
  /H
HO
```

स्वास्थ्य के लिये विटामिन-डी की अत्यल्प मात्रा की आवश्यकता होती है— लगभग 0.1 मिग्रा० प्रतिदिन। यह एक वसा-विलेय विटामिन है और काड यकृत तैल, अंडपीत, दुग्ध तथा अत्यल्प मात्रा में अन्य भोज्य पदार्थों में पाया जाता है। अन्न, खमीर तथा दुग्ध को पराबैंगनी प्रकाश से किरणीयन करने पर उनमें विटामिन-डी मिलाये जाने की सी क्षमता आ जाती है। यह विकिरण भोज्य पदार्थ में वर्तमान वसीय पदार्थ (**लिपिड**) को, जिसे **एर्गोस्टेरॉल** कहते हैं, एक दूसरे पदार्थ, **कैल्सीफेरॉल** (विटामिन डी-2) में परिणत कर देता है जिसमें विटामिन-डी सक्रियता होती है। कैल्सीफेरॉल की संरचना विटामिन $डी_3$ से बहुत मिलती-जुलती है।

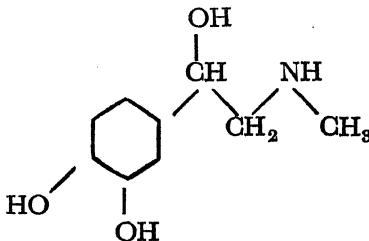
एक ओर जहाँ बड़ी मात्राओं में ग्रहण करने पर भी अधिकांश विटामिन अहानिकर होते हैं वहीं बड़ी मात्रा में ग्रहण करने पर विटामिन-डी हानिकारक होता है।

यद्यपि **विटामिन-ई** स्वास्थ्य के लिये आवश्यक नहीं है किन्तु पशुओं के पुनरुत्पादन (जनन) तथा दुग्ध-स्रवण के लिये आवश्यक प्रतीत होता है। बी समूह के विटामिनों का सदस्य नायसिन, **पेलाग्रा** नामक न्यूनता-रोग को रोकने के लिये आवश्यक है। पैंटोथेनिक अम्ल, इनासिटॉल, ऐमिनो बेंजोइक अम्ल तथा बायोटिन ऐसे पदार्थ हैं जो सामान्य वृद्धि के लिये आवश्यक हैं। विटामिन-के ऐसा विटामिन है जो रक्त के थक्के बनने की क्रिया में सहायक होने के कारण रक्त-स्राव को रोकता है।

रोचक बात तो यह है कि अनेक सरलतर प्राणियों को मनुष्य की भाँति इतने अधिक पदार्थों की आवश्यकता नहीं होती। इसका उल्लेख किया जा चुका है कि लाल-रोटी-फफूँदी, न्यूरोस्पोरा, प्रोटीनों में पाये जाने वाले समस्त ऐमिनो अम्लों का संश्लेषण कर सकती है जबकि मनुष्य इनमें से केवल नौ का ही संश्लेषण कर सकता है और तब जब कि ये उसके आहार में ही उसे उपलब्ध हों। लाल-रोटी-फफूँदी उन अन्य पदार्थों को भी उत्पन्न करने में समर्थ है, जिनकी आवश्यकता मानव को विटामिनों के रूप में होती है। इस जीवाणु के लिये जिस एकमात्र कार्बनिक वृद्धि-पदार्थ की आवश्यकता होती है वह है बायोटिन। इसी प्रकार चूहे की भोज्य आवश्यकतायें न्यूरोस्पोरा से अधिक होने पर भी मनुष्य की आवश्यकताओं के समान अधिक नहीं हैं। उदाहरणार्थ, चूहे के आहार में ऐस्कार्बिक अम्ल (विटामिन सी) की कोई आवश्यकता नहीं होती क्योंकि वह इस पदार्थ को संश्लेषित कर सकता है और यह उसके ऊतकों में महत्वपूर्ण घटक के रूप में वर्तमान रहता है।

31–6 हार्मोन

मानव शरीर की सक्रियता में दूसरे वर्ग के जिन पदार्थों का महत्व है वे **हार्मोन** हैं जो रक्त-धारा के साथ गतिवान होकर शरीर के एक भाग से दूसरे भाग में **वाहक** का काम करते हैं। ये हार्मोन विविध शरीर क्रियात्मक **प्रक्रमों** को नियन्त्रित करते हैं। उदाहरणार्थ, जब कोई मनुष्य सहसा डर जाता है तो वृक्कों के ठीक ऊपर स्थित छुद्र ग्रंथियों द्वारा जिन्हें **अधिवृक्क ग्रंथियाँ** कहते हैं **एपिनेफ्रीन** (जिसे **ऐड्रिनैलिन** भी कहते हैं) नामक एक पदार्थ स्रवित होता है। ऐपिनेफ्रीन का सूत्र निम्न है:

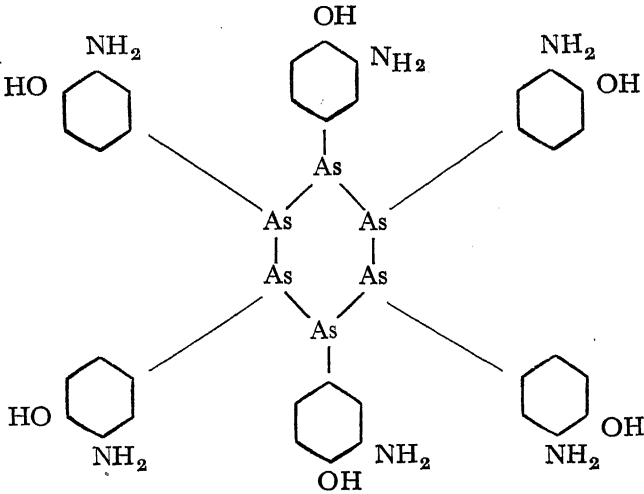
OH
CH
NH
CH_2
CH_3
HO
OH

एपिनेफ्रीन को जब रक्तधारा में प्रविष्ट किया जाता है तो यह हृदय की क्रिया को बढ़ा देता है, रक्तवाहिनियों को संकुचित करता है जिससे रक्तदाब बढ़ जाता है और यकृत से ग्लूकोस मुक्त होता है जो अतिरिक्त ऊर्जा की अविलम्ब पूर्ति करता है।

थायराक्सिन थायराइड (गल) ग्रंथि का स्राव है जो उपापचयन को नियन्त्रित करता है। **इन्सुलिन** अग्न्याशय का स्राव है और यह कार्बोहाइड्रेट-दहन को नियन्त्रित करता है। ये दोनों हार्मोन प्रोटीन हैं। थाइराक्सिन में एक व्यतिरिक्त वर्ग होता है जिसमें आयोडीन रहता है। और भी अनेक हार्मोन ज्ञात हैं जिनमें कतिपय प्रोटीन हैं और कुछ सरलतर रासायनिक पदार्थ।

यह मान्य है कि गलग्रंथि को प्रभावित करने वाले रोग (यथा कंठमाला) थायरॉक्सिन के न्यून उत्पादन के कारण उत्पन्न होते हैं जिन्हें आहार में आयोडाइड आयन प्रविष्ट करके उपचारित किया जा सकता है। डाइबिटीज मेलिटस (बहुमूत्र) रोग की एक विशेषता है मूत्र में शर्करा का जाना और इसकी उत्पत्ति इन्सुलिन हार्मोन के न्यून उत्पादन के कारण होती है। पिछले दशकों में इन्सुलिन के इंजेक्शन द्वारा इस रोग का उपचार किया जाने लगा है। यह इन्सुलिन पशुओं की अग्न्याशय ग्रंथियों से प्राप्त किया जाता है। कार्टिज़ोन तथा ए-सी-टी-एच (ऐड्रिनोकार्टिकोट्रापिक हार्मोन) हार्मोनों में हाल ही में संधिवात, संधिशोथ तथा अन्य रोगों के प्रति प्रबल चिकित्सीय सक्रियता देखी गई है।

31–7 रसायन तथा औषधि

प्रारम्भिक काल से ही रोग के उपचार के लिये रसायनों का उपयोग होता रहा है। सर्वप्रथम जिन पदार्थों को ओषधियों के रूप में प्रयुक्त किया गया वे पौधों की पत्तियाँ, टहनियाँ एवं जड़ें—इसी प्रकार के प्राकृतिक पदार्थ थे। जैसे-जैसे कीमियागर नवीन रासा- यनिक पदार्थ खोजते या बनाते थे, उनकी परीक्षा यह देखने के लिये की जाती थी कि उनमें शरीर क्रियात्मक सक्रियता है या नहीं और इनमें से अनेक का व्यवहार प्रारम्भिक ओषधि के रूप में होने लगा था। उदाहरणार्थ, मरक्यूरिक क्लोराइड, $HgCl_2$, तथा मरक्यूरस क्लोराइड, Hg_2Cl_2, दोनों ही ओषधि में प्रयुक्त होते थे—मरक्यूरिक क्लोराइड रोगाणु-रोधक के रूप में तथा मरक्यूरस क्लोराइड को आन्तरिक रूप से ग्रहण करके विरेचक तथा सामान्य ओषध के रूप में प्रयुक्त किया जाता था।

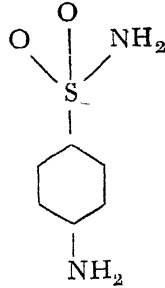
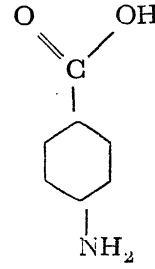
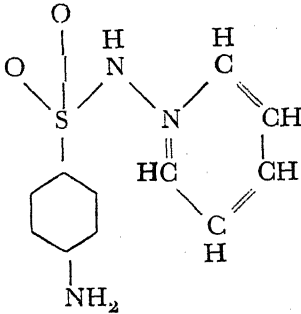
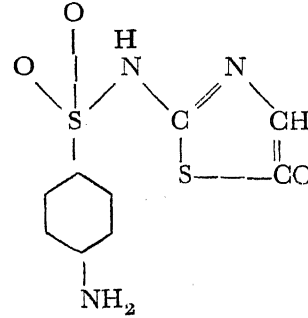
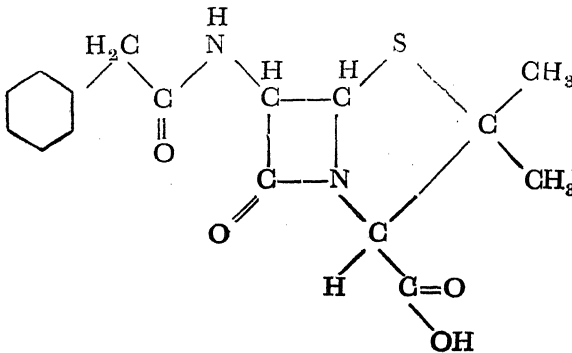
रासायनिक पदार्थों के द्वारा रोगोपचार की विधि, **रसायनी चिकित्सा,** का आधुनिक काल पाल एहरलिच (1854-1916) के कार्य से प्रारम्भ होता है। वर्तमान शताब्दी के प्रारम्भ में यह ज्ञात था कि आर्सेनिक के कतिपय कार्बनिक यौगिक प्रोटोज़ोआ, को जो कतिपय रोगों के उत्तरदायी परोपजीवी सूक्ष्मजीवाणु हैं मार सकते हैं। और एहरलिच स्वयं आर्सेनिक के उन अनेक समान यौगिकों के संश्लेषण करने में लग गया जो मानव शरीर में प्रोटोज़ोआ के प्रति विषैले हों किन्तु साथ ही मानव शरीर के अनन्त सूक्ष्म जीवाणुओं के प्रति अविषाक्त भी हों। अनेक यौगिकों को तैयार करने के पश्चात् उसने **आर्सफेनैमीन** का संश्लेषण किया जिसकी संरचना आगे दी हुई है :

यह यौगिक 606 कहलाता था। यह नाम इसलिये पड़ा कि एहरलिच के अनुसन्धान कार्य में यह आर्सेनिक का 606 वाँ संश्लिष्ट यौगिक था।

आर्सफेनैमीन अत्यन्त उपयोगी सिद्ध हुआ है। इसका सर्वाधिक उपयोग उपदंश के उपचार में होता है। यह ओषध उस सूक्ष्म जीवाणु पर आक्रमण करता है जो **स्पिरोचेटा पैलीडा** नामक इस रोग को फैलाते हैं। कुछ अन्य रोगों के उपचार में भी यह उपयोगी सिद्ध हुआ है। इस समय ऐसा प्रतीत होता हैं कि उपदंश के उपचार में पेनिसिलिन ने (जिसकी विवेचना आगे की जावेगी) इसे पिछाड़ दिया है।

बाद में एहरलिच ने एक दूसरा यौगिक, **निओ आर्सफेनैमीन** संश्लिष्ट किया जो उपदंश के उपचार में आर्सफेनैमीन की अपेक्षा कुछ-कुछ श्रेष्ठ है। संरचना में यह उसी के समान है। अन्तर इतना ही है कि इसके अणु के तीन ऐमिनो समूहों के स्थान पर एक जटिलतर पार्श्व श्रृंखला होती है।

एहरलिच के काल से अब तक नवीन रसायनी-चिकित्सा कारकों के विकास में शतत प्रगति होती रही है। 50 वर्ष पूर्व संक्रामक रोगों के ही कारण अधिकांश मृत्युयें होती थीं, अब इनमें से अधिकांश रोग रसायनी-चिकित्सा कारकों के द्वारा नियन्त्रित हैं जिनमें से कुछ तो प्रयोगशाला में संश्लिष्ट किये गये हैं और कुछ सूक्ष्म जीवाणुओं से पृथक् करके प्राप्त किये गये हैं। इस समय कुछ ही संक्रामक रोग, विशेषतः कुछ वाइरस (विषाणु-युक्त) रोग, जैसे कि पोलियो, ही मानव स्वास्थ्य के लिये प्रमुख संकट के रूप में हैं और हम यह विश्वासपूर्वक पूर्वकल्पना कर सकते हैं कि कुछ ही वर्षों में ऐसे रोगों का नियन्त्रण रसायनी-चिकित्सा कारकों द्वारा सम्पादित हो सकेगा।

इधर जी० डोमाक द्वारा **सल्फा-ओषधियों** की खोज के साथ तीव्र प्रगति हुई। सन् 1935 में डोमाक ने यह खोज की कि **सल्फैनिलऐमाइड** का एक व्युत्पन्न प्राण्टोसिल नामक यौगिक स्ट्रेप्टोकोकस संक्रमणों के नियन्त्रण में प्रभावकारी है। शीघ्र ही अन्य कार्यकर्ताओं ने यह ज्ञात किया कि सल्फैनिलऐमाइड स्वयं इन रोगों के उपचार में समान रूप से प्रभावी है और इसे पिलाया भी जा सकता है। सल्फैनिलऐमाइड का सूत्र सारणी 31.2 में दिया हुआ है। सल्फैनिलऐमाइड हीमोलिटिक स्ट्रेप्टोकोकीय संक्रमणों तथा मेनिंगोकोकीय संक्रमणों के

विरुद्ध प्रभावी होता है। जैसे ही सल्फैनिलऐमाइड के इस गुण को मान्यता मिली कि रसायनज्ञों ने इससे सम्बन्धित सैकड़ों पदार्थ संश्लेषित कर दिये और जीवाणुरोधक कारकों (वे कारक जिनमें जीवाणविक संक्रमणों के प्रसार को नियन्त्रित करने की शक्ति होती है) के रूप में उनकी उपयोगिता के सम्बन्ध में शोधें की जाने लगीं। यह ज्ञात किया गया कि इन सम्बद्ध पदार्थों में से बहुत से उपयोगी हैं और वे आजकल ओषधि विज्ञान के महत्वपूर्ण अंग बन गये हैं। न्यूमोकोकीय न्यूमोनिया (न्यूमोनिया जो न्यूमोकोस सूक्ष्म जीवाणुओं द्वारा होता है) तथा अन्य न्यूमोकोकीय संक्रमण एवं सुजाक के नियन्त्रण में **सल्फा पिरिडीन** लाभदायक सिद्ध हुआ है। **सल्फा थायजोल** इन संक्रमणों के तथा स्टैफिलोकोकीय संक्रमणों के

सल्फैनिलऐमाइड

पैरा ऐमिनोबेंजोइक अम्ल

सल्फापिरिडीन

सल्फाथायजोल

पेनिसिलिन G.

जो रीढ़ के फोड़ों तथा चर्म के विस्फुटनों में पाये जाते हैं, नियंत्रण के लिए **सल्फा थायजोल** प्रयुक्त होता है। ये तथा अन्य सल्फा-ओषधियाँ सल्फैनिलऐमाइड के ही व्युत्पन्न हैं और ऐमाइड समूह (वह NH_2 जो गंधक परमाणु से बन्धित होता है) के हाइड्रोजन परमाणुओं में से किसी एक को किसी अन्य समूह द्वारा प्रतिस्थापित करके प्राप्त किया जाता है (सारणी 31.2)।

औषधीय उपचार में **पेनिसिलिन** का प्रयोग एक महान चरण था। सन् 1929 में लन्दन विश्वविद्यालय में काम करने वाले एक जीवाणुविद् प्रोफेसर एलेक्जैण्डर फ्लेमिंग ने यह देखा कि वह अपनी प्रयोगशाला में तश्तरी में जिन जीवाणुओं की संवृद्धि देख रहा था वे छोटी सी फफूंदी के पार्श्ववर्ती क्षेत्र में, जो अकस्मात् ही वृद्धि करने लगी थी, बढ़ने में असमर्थ थे। उसने यह निष्कर्ष निकाला कि कि यह फफूंदी एक ऐसा रासायनिक पदार्थ उत्पन्न कर रही है जिसमें **जीवाणुस्तंभक क्रिया** होती है, अर्थात् उनमें जीवाणुओं की वृद्धि रोकने की शक्ति होती है और उसने इस पदार्थ के स्वभाव के सम्बन्ध में प्रारम्भिक अनुसन्धान किये। दस वर्ष बाद सम्भवतः ओषधि में सल्फा-ओषधियों के सफल प्रयोग से प्रोत्साहित होकर आक्सफोर्ड विश्वविद्यालय के प्रोफेसर होवर्ड फ्लोरे ने उन सूचना प्राप्त जीवाणु-पदार्थों का सूक्ष्म अध्ययन करने का निश्चय यह देखने के लिये किया कि रोग के उपचार में वे भी इसी प्रकार उपयोगी हो सकते हैं या नहीं। जब उसने उस द्रव में जिसमें फ्लेमिंग ने **पेनिसिलियम नोटैटस** फफूंदी को वर्द्धित होते देखा था, जीवाणु स्तंभक क्षमता की जाँच की तो उसे अपार क्षमता दिखाई पड़ी और कुछ ही महीनों के भीतर नवीन प्रति-जैविक-पदार्थ (ऐंटीबायटिक) पेनिसिलिन रोगियों के उपचार में प्रयुक्त होने लगा। संयुक्त राज्य अमेरिका तथा इंगलैंड के अनेक अन्वेषकों के सहकारी प्रयास के फलस्वरूप अगले दो तीन वर्षों में ही पेनिसिलिन की संरचना, उसके निर्धारण, वृहत् मात्रा में उसके उत्पादन की विधियों के विकास तथा उन रोगों की खोज जो इसके व्यवहार से अच्छी तरह उपचारित हो सके, की दिशा में काफी प्रगति हुई। एक दशक के भीतर ही यह नवीन प्रतिजैविक पदार्थ समस्त औषधियों में अत्यन्त उपयोगी बन गया। इसके द्वारा अनेक रोगों की प्रभावी चिकित्सा होने लगी।

सारणी 31.2 में पेनिसिलिन की संरचना प्रदर्शित है। यद्यपि यह पदार्थ संश्लेषित हो चुका है किन्तु इसके संश्लेषण की कोई सस्ती विधि विकसित नहीं हो पाई। आजकल जितना भी पेनिसिलिन निर्मित किया जाता है और रोगोपचार में प्रयुक्त होता है वह उपयुक्त माध्यम में पेनिसिलियम-फफूंदी को संवर्द्धित करके, फिर इस माध्यम में से पेनिसिलिन निष्कर्षित करके प्राप्त किया जाता है। इसके पश्चात् ओषधीय उपचार में पेनिसिलिन के सूत्रपात की दिशा में जो कार्य हुये उनमें दो कार्य प्रमुख थे। एक तो फफूंदी के ऐसे प्रभेदों का विकास जो वांच्छित पेनिसिलिन की वृहत् मात्रायें उत्पन्न कर सके एवं दूसरा श्रेष्ठ माध्यम की खोज जिसमें यह फफूंदी वर्द्धित हो सके।

यह रोचक बात है कि प्रकृति में विभिन्न फफूंदी-प्रभदों द्वारा कुछ-कुछ भिन्न पनिसिलिन उत्पन्न होते हैं। सारणी 31.2 में दिया गया सूत्र बेंजिल पेनिसिलिन (पेनिसिलिन-जी) नामक उत्पादकों को प्रदर्शित करता है जिसको आजकल उत्पादित किया जाता और उपयोग में लाया जाता है। प्रकृति में पाये जाने वाले अन्य पेनिसिलिन बेंजिल पेनिसिलिन से अणु के उस एक अंश के अनुसार ही पृथक् होते हैं जिसे संरचना के वाम भाग में प्रदर्शित किया गया है। बेंजिल पेनिसिलिन में इसी स्थिति में एक बेंजिल समूह, $C_6H_5-CH_2-$, अंकित है। **पेनिसिलिन-के** में इसी स्थिति पर नार्मल हेप्टाइल समूह रहता है जो एक हाइड्रोकार्बन श्रृंखला, $CH_3.CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ है। संक्रमणों के उपचार में यह पेनि-

सिलिन-जी की भाँति प्रभावी नहीं होता। इसके अतिरिक्त दर्जनों अन्य पेनिसिलिन तैयार किये गये हैं और उन पर अनुसन्धान हुये हैं।

रसायन चिकित्सीय कारक के रूप में पेनिसिलिन की असाधारण सफलता से प्रेरित होकर सजीव प्राणियों के अन्य प्रतिजैविकों की खोज की गई। **ऐक्टिनोमाइसीज ग्रिसियस** फफूँदी के द्वारा उत्पन्न **स्ट्रेप्टोमाइसिन** का उपयोग उन रोगों के उपचार में लाभकारी सिद्ध हुआ है जो पेनिसिलिन द्वारा ठीक तरह से नियन्त्रित नहीं हो सकते। इसके अतिरिक्त अन्य जीवाणु स्तंभक कारक भी ज्ञात किये गये हैं जिनका यथेष्ठ महत्व है।

पिछले दो-चार वर्षों में ऐसे पदार्थों की खोज द्वारा और प्रगति हुई है जो वाइरस के संक्रमणों के विकास को नियन्त्रित कर सकते हैं। पेनिसिलिन, स्ट्रेप्टोमाइसिन तथा सल्फा ओषधियाँ जीवाणुओं के ही विरुद्ध प्रभावी हैं किन्तु वाइरसों के विरुद्ध नहीं। फिर भी, हाल ही में यह ज्ञात हुआ है कि **क्लोरऐम्फेनिकॉल** (क्लोरोमाइसिटिन) तथा **ऑरियोमाइसिन** दोनों ही फफूँदियों द्वारा (क्रमशः **स्ट्रेप्टोमाइसीज वेनेजुएले** तथा **स्ट्रेप्टोमाइसीज ऑरियो-फैसीन्स** फफूँदियों द्वारा) निर्मित पदार्थ होने पर भी कतिपय वाइरस संक्रमणों को नियन्त्रित करने की क्षमता रखते हैं।

पदार्थों की अणु-संरचना एवं उनकी शरीर क्रियात्मक सक्रियता के मध्य सम्बन्ध

यह कोई नहीं जानता कि पदार्थों की अणु-संरचना एवं उनकी शरीर क्रियात्मक सक्रियता के मध्य कैसा सम्बन्ध है। हम अनेक औषधियों, विटामिनों तथा हार्मोनों के संरचना सूत्रों से परिचित हैं—इनमें से कुछ सूत्र पिछले अनुभागों में दिये जा चुके हैं। फिर भी, यह सम्भव है कि ये पदार्थ मनुष्य के शरीर में अथवा बैक्टीरिया या वाइरस में प्रोटीनों के साथ अन्तःअभिक्रिया करके अथवा संयोजित होकर अपना शरीर क्रियात्मक प्रभाव उत्पन्न करते हों परन्तु अभी तक इन प्रोटीनों में से किसी की भी संरचना ज्ञात नहीं हो सकी।

दस वर्ष पूर्व सल्फा ओषधियों की जीवाणु स्तंभक क्रियाविधि के सम्बन्ध में एक सुझाव रखा गया था। ऐसा सम्भवतः प्रतीत होता है कि यह सुझाव बिल्कुल ठीक हो। यह ज्ञात किया गया कि सल्फैनिलऐमाइड अथवा अन्य सल्फा ओषधियों की जो सान्द्रता साधारण परिस्थितियों के अन्तर्गत जीवाणु संवर्धों की वृद्धि करने में रोक सकती है, वही कुछ पैरा-ऐमिनोबेंजोइक अम्ल मिलाने पर अपनी यह शक्ति खो देती है। जीवाणुओं की संख्या में वृद्धि होने देने के लिये आवश्यक पैरा-ऐमिनो बेंजोइक अम्ल की मात्रा सल्फा औषधि की उस अधिक मात्रा के लगभग समानुपाती पाई गई जो जीवाणुस्तंभक क्रिया उत्पन्न करने की न्यूनतम मात्रा से अधिक थी। सल्फा ओषधि तथा पैरा-ऐमिनो बेंजोइक अम्ल के मध्य स्पर्धा (होड़) के लिये एक तर्कपूर्ण व्याख्या दी जा सकती है। कल्पना कीजिये कि वृद्धि के लिये जीवाणुओं को कुछ पैरा-ऐमिनो बेंजोइक अम्ल की आवश्यकता होती है अर्थात् जीवाणुओं के लिये पैरा ऐमिनो बेंजोइक अम्ल विटामिन-स्वरूप है। सम्भवतः यह प्रोटीन के साथ संयोग करके एक आवश्यक किण्वज निर्मित करके विटामिन की भाँति कार्य करता है, और बहुत सम्भव है कि इस किण्वज का व्यतिरिक्त समूह भी हो। हो सकता है कि जीवाणु एक ऐसे प्रोटीन अणु का संश्लेषण करता हो जिसके एक ओर एक लघु क्षेत्र, एक विवर (गुहा) होता हो जिसमें पैरा-ऐमिनो बेंजोइक अम्ल का अणु ठीक-ठीक बैठ जाता हो।

सल्फैनिलऐमाइड अणु की संरचना पैरा-ऐमिनो बेंजोइक अणु (देखिये सारणी 31.2) की ही भाँति होती है। प्रत्येक अणु में एक बेंजीन वलय होता है और इस वलय के एक

कार्बन परमाणु में एक ऐमिनो समूह ($-NH_2$) संलग्न रहता है और सम्मुख वाले कार्बन परमाणु में दूसरा समूह संलग्न रहता है। यह सम्भव सा प्रतीत होता है कि प्रोटीन की गुहा में सल्फैनिलऐमाइड अणु ठीक से बैठ जाता हो जिससे पैरा-ऐमिनो बेंजोइक अणु इस स्थान तक प्रवेश नहीं कर पाता। यदि इसके आगे यह भी कल्पना कर ली जाय कि सल्फैनिल-ऐमाइड अणु इस प्रकार कार्य कर सकने में समर्थ नहीं होता जिससे कि वह प्रोटीन के साथ संकर निर्मित करके एक किण्वज की भाँति व्यवहार कर सके, तब तो सल्फैनिलऐमाइड की क्रिया की व्याख्या पूर्ण हो जाती है। ऐसा विचार है कि प्रोटीन बेंजीन वलय तथा ऐमिनो समूह के चारों ओर दृढ़तापूर्वक बैठ जाता है किन्तु अणु के दूसरे सिरे के चारों ओर ऐसा करने में समर्थ नहीं होता। इसका प्रमाण यह है कि सल्फैनिलऐमाइड के व्युत्पन्न जिनमें सल्फर परमाणु से अन्य विविध समूह संलग्न रहते हैं प्रभावी जीवाणु स्तंभक कारक हैं जबकि वे यौगिक जिनमें बेंजीन वलय या ऐमिनो समूह से अन्य समूह संलग्न होते हैं वे प्रभावी नहीं हैं।

न तो कोई यह जानता है कि पेनिसिलिन इतने जीवाणुवीय संक्रमणों को नियन्त्रित करने में समर्थ क्यों हैं, न यह कि क्लोरैम्फेनिकॉल तथा ओरियोमाइसिन वाइरसों पर क्यों आक्रमण करते हैं किन्तु हमें यह आशा है कि और अधिक अध्ययनों से ओषधियों की क्रिया के आणविक आधार की वृहत् समस्या का समाधान हो सकेगा और तब ओषधि-शोध में और अधिक उन्नति हो सकेगी। जब औषधियों की क्रिया की प्रक्रिया समझ में आ जावेगी तो शोधकर्ताओं के लिये सम्भव हो सकेगा कि वे किसी नवीन रोग द्वारा उपस्थित की गई समस्या को तार्किक एवं क्रमबद्ध ढंग से हल कर सकें। तब नवीन चिकित्सीय कारकों का विकास संयोगवश न होकर तार्किक एवं वैज्ञानिक विधियों से हो सकेगा।

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य एवं शब्द

जीवन की प्रकृति। सजीव प्राणी, मृत प्राणी। पुनरुत्पादन की क्षमता। पौधों के वाइरस। प्राणियों की संरचना। कोशिकायें। कोशिका भित्तियाँ, कोशिका-अन्तर्वस्तुयें। साइटोप्लाज्म। लाल कणिकायें। अस्थि के रचक। कोलैजन। प्रोटीन। हीमोग्लोबिन। पौधों के तथा पशु प्रोटीनों के चौबीस एमिनो अम्ल। नौ आवश्यक ऐमिनो अम्ल। दक्षिणावर्ती तथा वामवर्ती अणु। बहु-पेपटाइड शृंखलायें। प्रोटीनों की संरचना। उपापचयी प्रक्रम। किण्वज एवं उनकी क्रिया। सैलिवरी एमाइलेस, पेप्सिन, रेनिन, लिपेज़। विटामिन—विटामिन A, B_1, B_2, B_6, B_{12}, C, D। संयुग्मी प्रोटीन। व्यतिरिक्त समूह। हार्मोन—ऐपिनेफ्रीन, थायरॉक्सिन, इन्सुलिन, कार्टिजोन, ACTH। रसायनी चिकित्सा। आर्सफेनैमीन, सल्फैनिलऐमाइड तथा अन्य सल्फा ओषधियां, पेनिसिलिन, स्ट्रेप्टोमाइसिन, क्लोरैम्फेनिकॉल, ओरियोमाइसिन। जीवाणुवीय वृद्धिकारक, पैरा ऐमिनो बेंजोइक अम्ल की होड़ द्वारा सल्फा ओषधियों की जीवाणु स्तंभक क्रिया।

संदर्भ ग्रंथ

गैरेट हार्डिन कृत Biology, Its Human Implications डब्लू० एच० फ्रीमैन तथा कम्पनी, सैनफ्रांसिस्को, 1949।

रोजर जे० विलियम्स तथा अर्नेस्ट बियरस्ट्रेचर कृत An Introduction to Biochemistry डी० वान नास्ट्रांड कम्पनी, न्यूयार्क, 1948।

डब्लू० गार्टनर तथा आर० ए० गार्टनर कृत Outlines of Biochemistry. जान विले तथा सन्स, न्यूयार्क, 1949 ।

जे० एच० नार्थ्रप कृत Crystalline Enzymes. कोलम्बिया यूनिवर्सिटी प्रेस, न्यूयार्क, 1949 ।

एम० बोडैन्स्की कृत Introduction to Physiological Chemistry. जान विले तथा सन्स, न्यूयार्क, 1938 ।

एच० सी० शर्मेन कृत Chemistry of Food and Nutrition. मैकमिलन कम्पनी, न्यूयार्क, 1941 ।

एफ० सी० मकलियन का लेख "Bone", साइंटिफिक अमेरिकन, 1955, फरवरी, **192,** 84 ।

जी० डब्लू० ग्रे का लेख "Unknown Viruses" साइंटिफिक अमेरिकन, 1955, मार्च, **192,** 60 ।

३२

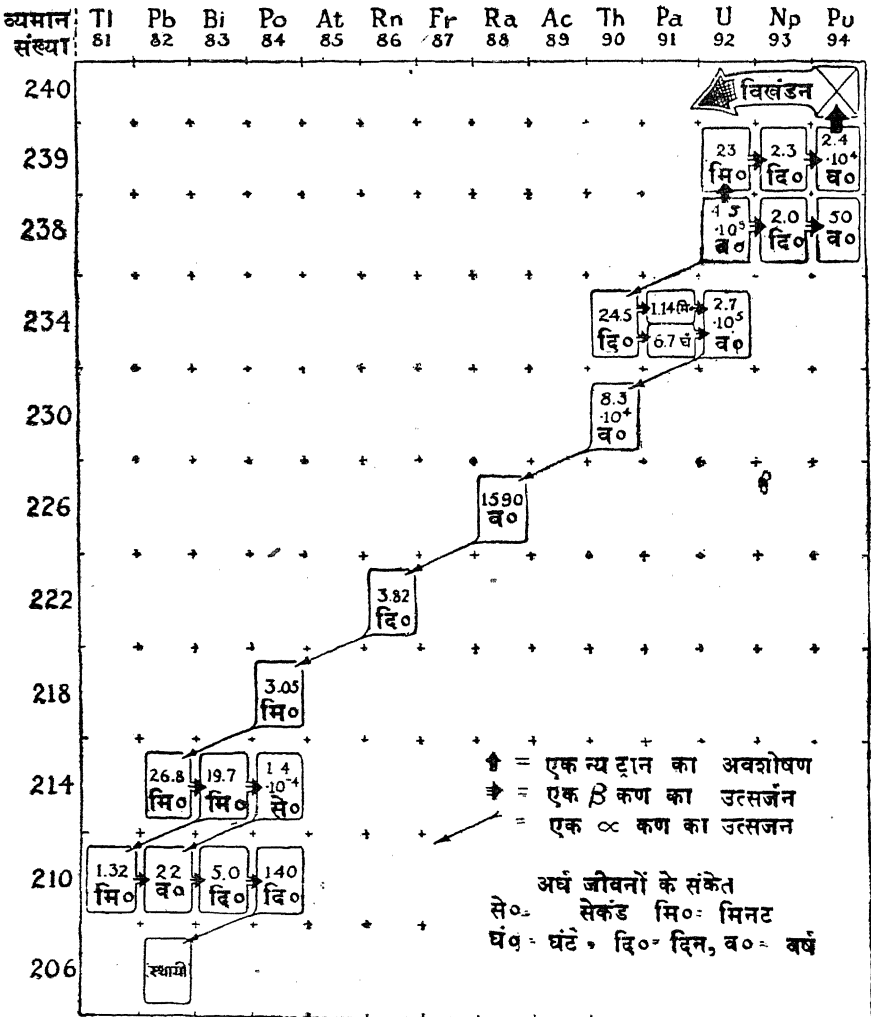
नाभिकीय रसायन अथवा न्यूक्लीय रसायन

विगत बीस वर्षों में अन्य किसी क्षेत्र की अपेक्षा मूलभूत कणों तथा परमाणु-नाभिकों की प्रकृति एवं अभिक्रियाओं से सम्बन्धित विज्ञान के क्षेत्र में अधिक तेजी से विकास हुआ है। विज्ञान की इस शाखा में भौतिकज्ञों तथा रसानयज्ञों, दोनों ने ही कार्य किया है अतः इस क्षेत्र को भौतिकी तथा रसायन का सीमान्त रेखा क्षेत्र मानना ही अधिक न्याय-संगत होगा। प्रस्तुत अध्याय में 'नाभिकीय रसायन' के अन्तर्गत नाभिकीय विज्ञान की विवेचना द्वारा समूचे विषय को समाहित करने की योजना है किन्तु रासायनिक पहलुओं पर ही विशेष बल दिया जावेगा।

अब नाभिकीय रसायन विज्ञान की अत्यन्त विस्तृत एवं महत्वपूर्ण शाखा बन गई है। प्रयोगशाला में 400 से अधिक रेडियोऐक्टिव समस्थानिक (आइसोटोप) तैयार किये जा चुके हैं जबकि प्रकृति में केवल 300 के लगभग स्थायी समस्थानिक पाये जाते हैं। ऐसा प्रतीत होता है कि टेक्नीशियम (43), ऐस्टैटीन (85) तथा प्रोमीथियम (61), ये तीन तत्व तथा कुछ परायूरैनियम तत्व प्रकृति में नहीं पाये जाते और वे कृत्रिम तत्वांतरण के अभिक्रियाफलों के रूप में ही उपलब्ध होते हैं। अनुज्ञापक (ट्रेसर) के रूप में रेडियोऐक्टिव समस्थानिकों का प्रयोग वैज्ञानिक तथा ओषधीय शोध में एक उपयोगी प्रविधि बन चुका है। नाभिकीय ऊर्जा की नियन्त्रित निर्मुक्ति से हम एक ऐसे संसार में पदार्पण कर सकेंगे जिसमें मनुष्य की सफलता और आगे उपलब्ध ऊर्जा की प्राप्ति पर सीमित नहीं रह सकेगी।

32–1 प्राकृतिक रेडियोऐक्टिवता

सन् 1886 में पोलोनियम तथा रेडियम की खोज के पश्चात् (अध्याय 3) क्यूरी दम्पति ने यह ज्ञात किया कि जलीय विलयन में ऐलकोहल डालकर प्रभाजनिक अवक्षेपण

द्वारा बेरियम क्लोराइड से रेडियम क्लोराइड को पृथक् किया जा सकता है। 1902 ई० तक श्रीमती (मैडम) क्यूरी ने 0.1 ग्राम विशुद्धप्राय रेडियम क्लोराइड तैयार कर लिया था जिसकी रेडियोऐक्टिवता यूरेनियम की अपेक्षा लगभग 30 लाख गुनी थी। कुछ ही वर्षों के भीतर यह ज्ञात किया गया कि प्राकृतिक रेडियोऐक्टिव पदार्थ तीन प्रकार की किरणें उत्सर्जित करते हैं जिनमें फोटोग्राफीय प्लेट को सुग्राहक बनाने की क्षमता होती है (अध्याय 3)। ये ऐल्फा, बीटा तथा गामा किरणें चुम्बकीय क्षेत्र द्वारा भिन्न प्रकार से प्रभावित होती हैं (चित्र 3.10)। ऐल्फा किरणें उच्च गति से घूमने वाले हीलियम परमाणुओं के नाभिक होती हैं, बीटा किरणें भी उच्च गति से गतिमान इलेक्ट्रान हैं और गामा किरणें अत्यन्त सूक्ष्म तरंगदैर्ध्य के फोटॉन हैं।

चित्र 32-1 यूरेनियम रेडियम श्रेणी।

खोजों से शीघ्र ही यह ज्ञात हुआ कि रेडियम तथा अन्य रेडियोऐक्टिव तत्वों द्वारा कैंसरीय वृद्धियों का प्रतिगमन होता है। ये किरणें सामान्य कोशिकाओं को भी प्रभावित करती हैं और अधि-अनुप्रभाव से 'रेडियम दाह' उत्पन्न हो जाता है किन्तु प्रायः कैंसरीय कोशिकायें सामान्य कोशिकाओं की अपेक्षा विकिरणों के प्रति अधिक संवेदनशील होती है फलतः उपयुक्त उपचार द्वारा सामान्य ऊतकों को गहरी क्षति पहुँचाये बिना ही नष्ट की जा सकती हैं। कैंसर के उपचार में होने वाला रेडियम का ओषधीय उपयोग ही उसका प्रमुख उपयोग है। लगभग 1950 ई० से रेडियम के स्थान पर कृत्रिम रेडियोऐक्टिव समस्थानिक कोबाल्ट–60 का भी काफी उपयोग होने लगा है (अनुभाग 32.4)।

बीसवीं शती के प्रथम दो दशकों के भीतर अनेक अन्वेषकों के प्रयासों के फलस्वरूप यूरेनियम श्रेणी तथा थोरियम श्रेणी के रेडियोऐक्टिव तत्वों के और सन् 1939 के बाद कुछ ही वर्षों में नेप्चूनियम श्रेणी के तत्वों के रसायन का उद्घाटन हुआ है।

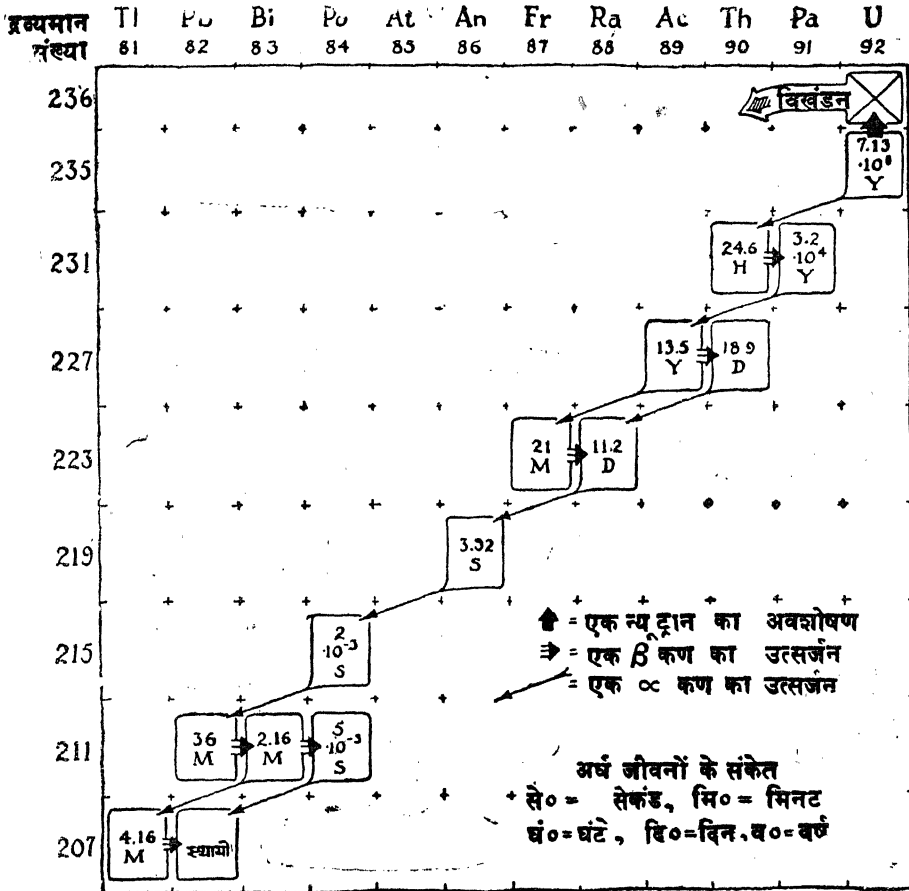
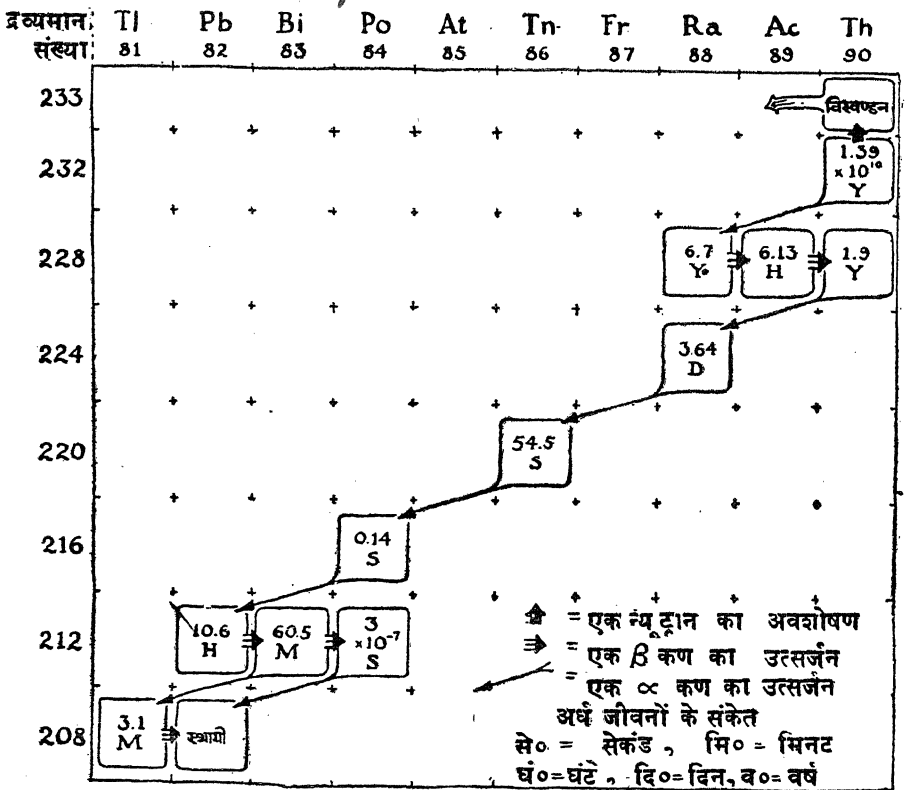



FIGURE 32-2 *The uranium-actinium series.*

चित्र 32-2 यूरेनियम–ऐक्टीनियम श्रेणी।

रेडियोऐक्टिव विघटनों की यूरेनियम श्रेणियाँ : जब किसी परमाणु के नाभिक से एक ऐल्फा कण (He^{++}) उत्सर्जित होता है तो नाभिकीय आवेश में दो इकाई का ह्रास होता है अतः वह तत्व आवर्त सारणी में दो स्तम्भ बाईं ओर वाले तत्व में तत्वांतरित हो जाता है। इसकी द्रव्यमान-संख्या (परमाणु भार) में ऐल्फा कण के द्रव्यमान, 4, के बराबर ह्रास होता है। जब किसी नाभिक द्वारा एक बीटा कण (एक इलेक्ट्रान) उत्सर्जित होता है तो नाभिकीय आवेश में एक इकाई की वृद्धि होती है किन्तु द्रव्यमान संख्या में कोई परिवर्तन नहीं होता (परमाणु भार में अत्यल्प कमी होती है) और वह तत्व अपने एक स्तम्भ दाहिने वाले तत्व में तत्वांतरित हो जाता है। गामा किरण के उत्सर्जित होने से परमाणु संख्या या परमाणु भार में कोई अन्तर नहीं होता।

यूरैनियम रेडियम श्रेणी की नाभिकीय अभिक्रियाओं को चित्र 32.1 में अंकित किया गया है। यूरैनियम का प्रमुख समस्थानिक, U^{238}, प्राकृतिक तत्व में 99.28% होता है। इस समस्थानिक का अर्धजीवन, 4,500,000,000 वर्ष होता है। यह ऐल्फा कण उत्सर्जित करके अपघटित होता है और Th^{234} बनाता है। थोरियम का समस्थानिक β–उत्सर्जन † द्वारा अपघटित होकर Pa^{234} निर्मित करता है जो अपनी बारी में U^{234} बनाता है। इसके पश्चात् पाँच उत्तरोत्तर α– उत्सर्जनों के फलस्वरूप Pb^{214} बनता है जो अन्ततः सीस के स्थायी समस्थानिक Pb^{206} में परिवर्तित हो जाता है।

चित्र 32-3 थोरियम श्रेणी।

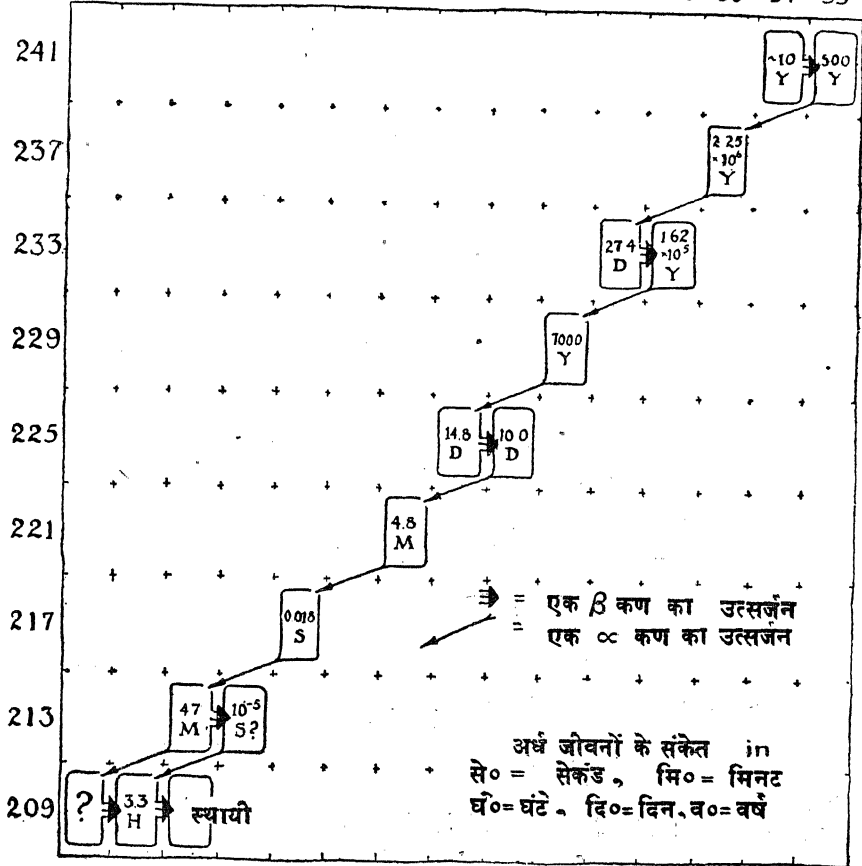
† ध्यान देने योग्य रोचक बात यह है कि Pa^{234} के दो समस्थानिकों का अस्तित्व है जिनके अर्धजीवन पृथक्-पृथक् हैं।

चित्र 32.2 में प्रदर्शित **यूरेनियम - ऐक्टीनियम श्रेणी** U^{235} से प्रारम्भ होने वाली ऐसी ही श्रेणी है जो प्राकृतिक यूरेनियम में 0.71% तक सम्पन्न होती है। इसमें सात ऐल्फा कणों तथा चार बीटा कणों के उत्सर्जन के फलस्वरूप स्थायी समस्थानिक, Pb^{207}, बनता है।

थोरियम श्रेणी : एक तृतीय प्राकृतिक रेडियोऐक्टिव श्रेणी थोरियम के दीर्घजीवित प्राकृत समस्थानिक Th^{232} से प्रारम्भ होती है जिसका अर्धजीवन 1.39×10^{10} वर्ष है (चित्र 32.3)। इससे सीस का एक अन्य स्थायी समस्थानिक, Pb^{208}, बनता है।

नेप्चूनियम श्रेणी : विगत युद्ध के समय चतुर्थ रेडियोऐक्टिव श्रेणी की खोज हुई।[††] यह श्रेणी सर्वाधिक दीर्घजीवी सदस्य, Np^{237}, के नाम पर अभिहित की जाती है (चित्र 32.4)। अन्तिम स्थायी अभिक्रियाफल Bi^{209} के अतिरिक्त इस शृंखला का कोई भी सदस्य प्रकृति में नहीं पाया जाता।

चित्र 32·4 नेप्चूनियम श्रेणी।

†† देखिए जी० टी० सीबोर्ग—केमि० तथा इंजी० न्यूज़, 1948, 26, 1902।

इन चारों श्रेणियों में से प्रत्येक में रेडियोऐक्टिव विघटन की प्रकृति—लगभग शून्य द्रव्यमान वाले बीटा कणों का उत्सर्जन अथवा 4 द्रव्यमान वाले ऐल्फाकणों का उत्सर्जन—ऐसी होती है कि किसी भी श्रेणी के सदस्यों की द्रव्यमान-संख्यायें एक दूसरे से 4 के गुणज द्वारा भिन्न होती हैं अतः इन चार श्रेणियों को निम्न प्रकार से वर्गीकृत किया जा सकता है (जहाँ n एक पूर्ण संख्या है) :

4n श्रेणी=थोरियम श्रेणी
4n+1 श्रेणी=नेप्चूनियम श्रेणी
4n+2 श्रेणी=यूरेनियम-रेडियम श्रेणी
4n+3 श्रेणी=यूरेनियम-एक्टीनियम श्रेणी।

32–2 पृथ्वी की आयु

रेडियोऐक्टिव तत्वों से युक्त शैलों पर किये गये मापनों से शैलों की आयु और इस प्रकार से पृथ्वी की आयु (अर्थात् वह समय जो प्राचीनतम शैलों के स्थापन काल से अब तक बीत चुका है) निकाली जा सकती है। उदाहरणार्थ, 1 ग्राम U^{238} अपने 4.5 अरब वर्षों के अर्धजीवन में अपघटित होकर 0.0674 ग्रा० हीलियम तथा 0.4326 ग्राम Pb^{206} उत्पन्न करेगा और 0.5000 ग्रा० U^{238} शेष रह जावेगा (प्रत्येक U^{238} परमाणु के अपघटित होने पर हीलियम के 8 परमाणु बनेंगे जिनका द्रव्यमान 32 होगा और एक परमाणु Pb^{206} अवशिष्ट रहेगा)। यूरेनियम अयस्कों से एकत्र की गई हीलियम की मात्रा के विश्लेषण पर यह ज्ञात हुआ कि हीलियम तथा यूरेनियम का अनुपात 0.0674/0.500 से कुछ कम है फिर भी इस प्रकार से प्राप्त ऐसे अनुपात यह सूचित करते हैं कि ये शैल अत्यन्त प्राचीन हैं और अधिक से अधिक 2.8 अरब वर्ष के होंगे।

थोरियम अयस्कों में पाये जाने वाले सीस में Pb^{208} की अधि-मात्रा से यह अनुमान लगाया गया है कि थोरियम अयस्कों की आयु लगभग 2 अरब वर्ष होगी।

32–3 मूल कण

प्रकृति में पाये जाने वाले समस्त सरल कणों में ऐसी अभिक्रियायें होती हैं जिनके द्वारा वे या तो अन्य कणों में रूपान्तरित हो जाते हैं अथवा उनसे अन्य विकिरण प्राप्त होता है। अतः कोई भी ऐसा कण नहीं है जो तत्वांतरणीय न हो और जिसे सही अर्थों में **मौलिक** अथवा **मूल** कहा जा सके।

सारणी 32.1 में उल्लिखित बारह कण सरलतम ज्ञात कण हैं। इन कणों को द्रव्य के जटिलतर रूपों की निर्मायक इकाइयों के रूप में माना जा सकता है। जैसे कि H^2 के नाभिक, ड्यूटेरान, को एक प्रोटान तथा एक न्यूट्रान से निर्मित माना जा सकता है।†

इलेक्ट्रान की विवेचना तो पुस्तक भर में हो चुकी है। सरल कणों में सर्वप्रथम इसी को मान्यता मिली और इसकी खोज 1897 ई० में जे० जे० टामसन द्वारा हुई।

प्रोटान जो साधारण हाइड्रोजन परमाणु का नाभिक है उसे सन् 1886 ई० में जर्मन भौतिकशास्त्री ई० गोल्डस्टाइन ने विसर्जन नलिका में धनावेशित किरणों के रूप में प्रेक्षित किया। पहले इन किरणों की प्रकृति समझ में नहीं आई। सन् 1898 में जर्मन

† यह आवश्यक नहीं है कि ड्यूटेरान को एक प्रोटान तथा एक न्यूट्रान से ही निर्मित मान लिया जावे। उदाहरणार्थ, इसे दो न्यूट्रान तथा एक पाजिट्रान से अथवा ज्ञात कणों के अन्य किसी संयोजन द्वारा निर्मित कह सकते हैं। किन्तु यह मान लेने पर कि वे प्रोटान तथा न्यूट्रान से निर्मित हैं परमाणविक नाभिकों के गुणधर्मों को अत्यन्त सरलतापूर्वक वर्णित किया जा सकता है।

भौतिकशास्त्री डब्लू. वीन ने उनके आवेश एवं द्रव्यमान के मध्य अनुपात का निश्चय किया। इस प्रकार के और सही परिमाप सन् 1906 में जे० जे० टामसन द्वारा किये गये जिनमें एक नली में निम्न दाब पर आयनित हाइड्रोजन में प्रोटानों का अस्तित्व स्वतन्त्र कणों के रूप में पुष्ट हुआ।

इसके पश्चात् जिस अत्यन्त सरल कण की खोज हुई वह **पॉजिट्रान** था जिसे कैलीफोर्निया इंस्टीच्यूट ऑफ टेकनालाजी के प्रोफेसर कार्ल ऐंडरसन ने सन् 1932 में ज्ञात किया। ये पॉजिट्रान द्रव्य के साथ अन्तरिक्ष किरणों की अन्त:अभिक्रिया के फलस्वरूप उत्पन्न कणों में पाये गये। ये इलेक्ट्रानों के समरूप होते हैं। अन्तर इतना ही होता है कि इनका आवेश $-e$ न होकर $+e$ होता है। स्वतन्त्र कणों के रूप में इनकी जीवन अवधि अत्यन्त अल्प होती है जो सामान्यत: एक माइक्रोसेकंड (1×10^{-6} से०) से भी कम है।

सारणी 32–1

सरलतम ज्ञात कण

धन कण विद्युत् आवेश e	उदासीन कण आवेश 0	ऋण कण आवेश $-e$
प्रोटान द्रव्यमान 1836.6	न्यूट्रान द्रव्यमान 1839.0	ऋण प्रोटान द्रव्यमान 1836.6
धन मेसान द्रव्यमान लगभग 216, 285 और 900	उदासीन मेसान द्रव्यमान लगभग 300	ऋण मेसान द्रव्यमान लगभग 216, 285 तथा 900
पॉजिट्रान द्रव्यमान 1	न्यूट्रिनो द्रव्यमान 0 अथवा लगभग 0 (अस्तित्व की भविष्यवाणी हुई है किन्तु अभी तक सिद्ध नहीं हो सका)	इलेक्ट्रान द्रव्यमान 1
ये द्रव्यमान ऐसी इकाइयों में है जो इलेक्ट्रान के द्रव्यमान के तुल्य हैं। रसायनज्ञ के मापक्रम में परमाणु भार=0.0005485।		

सन् 1932 में ही अंग्रेज भौतिकशास्त्री जे० चैडविक द्वारा **न्यूट्रॉन** की खोज हुई। न्यूट्रान वे कण हैं जिनका द्रव्यमान प्रोटान की अपेक्षा कुछ ही अधिक होता है और विद्युत् आवेश शून्य होता है। इनमें कोई आवेश नहीं होता इसलिये द्रव्य के अन्य रूपों के साथ न्यूट्रान अत्यन्त शिथिलता से अन्त:अभिक्रिया करते हैं फलतः प्रत्यक्ष विधियों द्वारा उनके अस्तित्व को सिद्ध करना कठिन है। ठोस पदार्थों में से होकर प्रविष्ट करने पर उनमें तभी विचलन होता है जब वे नाभिकों के अत्यन्त निकट पहुँच जाते हैं और तब वे नाभिकों से सीधे टक्कर खाते हैं। न्यूट्रान तथा नाभिक इतने सूक्ष्म होते हैं कि उनके बीच टक्कर का अवसर बहुत ही कम आता है फलत: न्यूट्रान भारी तत्वों की काफी मोटाई से होकर पार कर जाते हैं।

ऋण प्रोटान का अस्तित्व अभी तक भलीभाँति परिपुष्टि नहीं हो पाया किन्तु सन् 1954 में शिकागो विश्वविद्यालय के मार्केल शाइन ने यह सूचित किया कि गुब्बारे के सहारे 100,000 फीट से भी अधिक ऊँचाई पर छह घंटे तक फोटोग्राफीय पायसों को अनुप्रभावित करने से उनमें आयननकारी कणों के मार्ग का जालक प्राप्त हुआ जिसकी विवेचना इस कल्पना के आधार पर की जा सकती है कि धन-प्रोटान के द्वारा ऋण-प्रोटान के संहार के समय ये कण उत्पन्न होते रहते हैं और ऋण प्रोटान अन्तरिक्ष किरणों में वर्तमान होने के कारण वायुमण्डल के बाहर से आते रहते हैं। इस प्रेक्षित घटना को किसी दूसरी विधि से विवेचित नहीं किया जा सकता। सम्भवत: ऋण प्रोटान एक स्थायी कण है किन्तु कोई भी ऋण प्रोटान सामान्य द्रव्य के सम्पर्क में आने पर तुरन्त ही धन प्रोटान से अभिक्रिया करके विनष्ट हो जावेगा।

मेसानों की खोज सन् 1936 में कार्ल ऐंडरसन तथा सेथ नेडरमयर नामक दो अमेरिकी भौतिकज्ञों द्वारा कैलीफोर्निया इंस्टीच्यूट आफ टेकनालॉजी में हुई। ये कण द्रव्य के साथ अन्तरिक्ष किरणों की अन्त:क्रिया द्वारा उत्पन्न होते हैं। इनमें धन अथवा ऋण आवेश होता है। उदासीन मेसानों का भी अस्तित्व हो सकता है। ऐसे भी मेसान ज्ञात हैं जिनके द्रव्यमान इलेक्ट्रान से लगभग 216 तथा 285 गुने हैं (ये क्रमश: μ मेसान तथा π मेसान कहलाते हैं) और इनसे भी गुरुतर मेसानों के अस्तित्व के प्रमाण हैं (जिनका द्रव्यमान इलेक्ट्रान से लगभग 900 गुना है)। मेसानों का जीवन अत्यल्प होता है। सम्भवत: इनका अपघटन हो जाता है जिससे एक पॉजिट्रान या इलेक्ट्रान तथा दो न्यूट्रिनों बनते हैं।

न्यूट्रिनो एक ऐसा कण है जिसका द्रव्यमान अत्यल्प अथवा शून्य होता है और जिसमें कोई आवेश नहीं रहता। 1925 ई० के आसपास इसके अस्तित्व की पूर्वकल्पना रेडियोऐक्टिव पदार्थों द्वारा उत्सर्जित बीटा कणों से सम्बन्धित कतिपय प्रयोगात्मक परिणामों की विवेचना के हेतु, जो ऊर्जा संरक्षण के नियम के विरुद्ध थे, की गई। इसके बाद न्यूट्रिनो के अस्तित्व की पुष्टि करने के प्रयास में अनेक और प्रयोग किये गये। इन प्रयोगों से भी न्यूट्रिनो का अस्तित्व सूचित होता है किन्तु इनके द्वारा अभी तक सिद्ध नहीं किया जा सका। सभी भौतिकज्ञों की यह सामान्य धारणा है कि न्यूट्रिनो को एक सरल कण के रूप में स्वीकृत किया जाय।

फोटॉन अथवा प्रकाश क्वांटम को भी मूलभूत कण के रूप में वर्णित किया जा सकता है। न्यूटन ने प्रकाश के कणिका तथा तरंग-सिद्धांत इन दोनों ही की विवेचना की। किन्तु उन्नीसवीं शती में प्रकाश विवर्तन के सम्बन्ध में प्रकाश की तरंग-प्रकृति पर ही बल दिया गया। फिर सन् 1905 में आइन्स्टीन ने यह इंगित किया कि अनेक उलझनपूर्ण प्रयोगात्मक परिणामों को सरल विधि द्वारा विवेचित किया जा सकता है, यदि यह मान लिया जाय कि प्रकाश (दृश्य प्रकाश, पराबैंगनी प्रकाश, एक्स किरणें आदि) में कणों के कुछ गुणधर्म होते हैं। उसने प्रकाश के इन 'कणों' को 'प्रकाश क्वांटा' कहकर पुकारा और इसके बाद से ही फोटॉन नाम का सूत्रपात हुआ। एक प्रकाश क्वांटम में प्रकाश की मात्रा प्रकाश की आवृति, $v=\frac{c}{\lambda}$ [अर्थात् आवृति (सेकण्ड$^{-1}$)= प्रकाश वेग (सेमी०/सेक०) / तरंग दैर्घ्य (सेमी०)] द्वारा निश्चित होती है। एक प्रकाश क्वांटम में ऊर्जा की मात्रा hv होती है जिसमें h **प्लांक का स्थिरांक** है जो 6.60×10^{-27} अर्ग सेकंड के तुल्य है।

प्रकाश के गुणधर्मों को न तो साधारण तरंगों की और न साधारण कणों की तुलना द्वारा पूर्णत: वर्णित किया जा सकता है। कभी कतिपय घटनाओं की विवेचना करते समय प्रकाश की तरंग गति अधिक उपयोगी ज्ञात होगी तो अन्य घटनाओं के विवेचन में प्रकाश को फोटानों के रूप में वर्णित करना अधिक उपयुक्त होगा।

यह तरंग-कण द्वैतवाद द्रव्य में भी व्यवहृत होता है। इलेक्ट्रान, प्रोटान, न्यूट्रान तथा अन्य भौतिक कणों में ऐसे गुणधर्म पाये जाते हैं जिन्हें हम सामान्यतया तरंग-गति के साथ सहसम्बन्धित करते हैं। उदाहरणार्थ, इलेक्ट्रान प्रकाश-किरणपुंज ठीक उसी प्रकार विवर्तित किया जा सकता है जिस प्रकार कि एक्स-किरणों का कोई प्रकाश किरणपुंज। किसी इलेक्ट्रान से सम्बन्धित तरंग दैर्ध्य उसकी यात्रा करने की चाल पर निर्भर करता है। 40,000 वोल्ट विभव ह्रास द्वारा त्वरित होने वाले इलेक्ट्रानों का तरंग दैर्ध्य 0.06A° होता है।

फोटानों तथा भौतिक कणों में जो प्रधान अन्तर होता है वह यह है कि फोटॉन निर्वात में सदैव स्थिर चाल से यात्रा करते हैं, जो प्रकाश की चाल होती है जबकि भौतिक पदार्थ प्रेक्षक के सापेक्ष विभिन्न चालों से यात्रा कर सकते हैं जिनमें से उच्चतम चाल प्रकाश की चाल के बराबर हो सकती है।

अन्तरिक्ष किरणें : अन्तरिक्ष किरणें अत्युच्च ऊर्जामय वे कण हैं जो अन्तः तारकीय अवकाश से या अन्तरिक्ष के अन्य भागों से पृथ्वी तक पहुँचते हैं अथवा वे किरणें हैं जो बाह्य अवकाश से प्राप्त किरणों द्वारा पृथ्वी के वायुमण्डल में उत्पन्न होती हैं। पृथ्वी की पृष्ठ पर आयननकारी विकिरण बाह्य अवकाश से ही आते हैं, इसकी खोजआस्ट्रिया के भौतिकशास्त्री विक्टर हेस (जन्म 1883) द्वारा की गई जिसने सन् 1911 तथा 1912 में 15,000 फीट ऊँचाई तक गुब्बारा उड़ाकर आयनन के परिमापन किये। अनेक खोजें, विशेषतः सारणी 32.1 में वर्णित अधिकांश कणों की खोजें, अन्तरिक्ष किरणों के अध्ययन करते समय की गई।

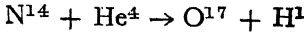
वर्तमान समय में यह विश्वास किया जाता है कि पृथ्वी के वायुमण्डल के बाह्य भाग पर जो अन्तरिक्ष किरणें आकर टकराती हैं वे अत्यधिक चाल से गतिमान गुरुतर परमाणुओं के प्रोटानों तथा नाभिकों से बनी हुई हैं। पृथ्वी के पृष्ठ तक पहुँचने वाली अन्तरिक्ष किरणें अधिकांशतः मेसान, पॉजिट्रान, इलेक्ट्रान तथा प्रोटान से बनी हुई होती हैं जो पृथ्वी के वायुमण्डल के कणों (मुख्यतः परमाणुक नाभिकों) से तीव्र फोटानों तथा अन्य परमाणुक नाभिकों की अभिक्रिया द्वारा उत्पन्न होते हैं।

अन्तरिक्ष किरणों द्वारा जनित कतिपय घटनाओं की व्याख्या तभी की जा सकती है जब यह कल्पना की जाय कि 10^{15} से लेकर 10^{17}ev के परास में ऊर्जामय कण विद्यमान हैं। जिन महान त्वरकों (साइक्लोट्रान, सिनक्रोट्रान, बेवैट्रान) का निर्माण हो चुका है अथवा जो निर्मित हो रहे हैं (देखिये अगला अनुभाग) वे 10^{6} से 10^{9}ev परास तक की ऊर्जाओं के कणों को उत्पन्न करते हैं या करेंगे। इस समय कोई ऐसी विधि ज्ञात नहीं है जिससे अन्तरिक्ष किरणों के तीव्रतम कणों की ऊर्जाओं के बराबर कणों को त्वरित किया जा सके। फलतः अन्तरिक्ष किरणों के अध्ययन से वह जानकारी प्राप्त होती रहेगी जो अन्य किसी विधि से नहीं उपलब्ध हो सकती।

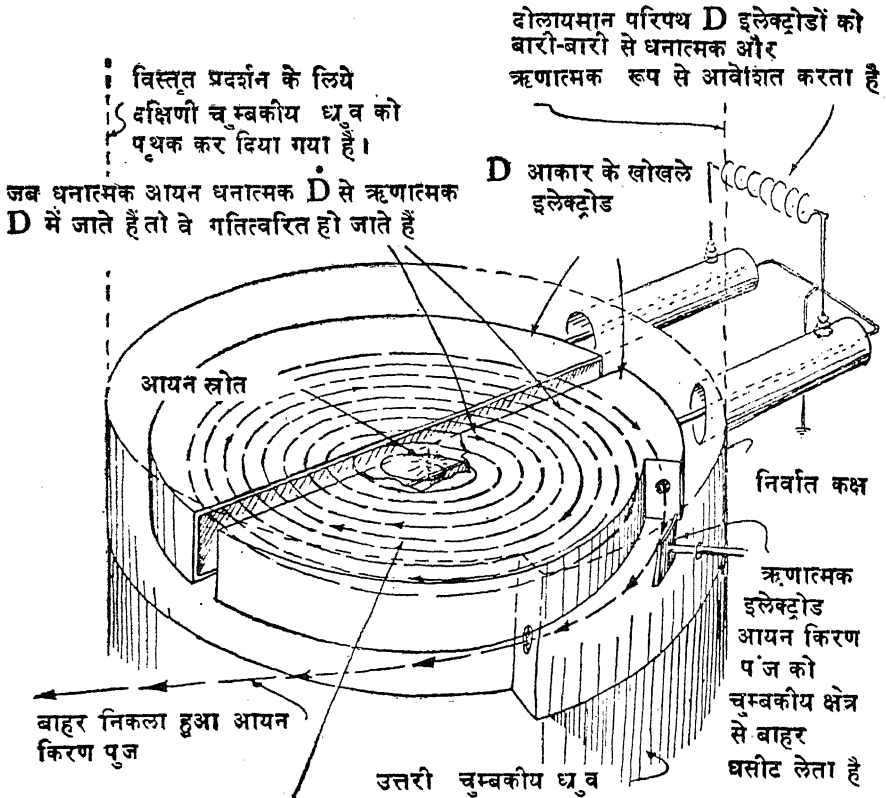
32-4 कृत्रिम रेडियोऐक्टिवता

तीव्र गति से गतिमान कणों के टक्कर से स्थायी परमाणुओं को रेडियोऐक्टिव परमाणुओं में परिवर्तित किया सकता है। प्रारम्भ में Bi^{83} (जसे रेडियम-सी कहते हैं) से प्राप्त ऐल्फा कणों को तीव्र गति वाले कणों के रूप में प्रयुक्त किया जाता रहा। प्रयोगशाला में जो प्रथम नाभिकीय अभिक्रिया सम्पादित की गई वह थी सन् 1919 में कैम्ब्रिज स्थित कैवेंडिश प्रयोगशाला में लार्ड रदरफोर्ड तथा उनके सहयोगियों द्वारा ऐल्फा कणों एवं नाइट्रोजन के मध्य की अभिक्रिया। जब नाइट्रोजन पर ऐल्फा कणों की बमबारी की जाती है

तो निम्न नाभिकीय अभिक्रिया होती है :

$$N^{14} + He^{4} \rightarrow O^{17} + H^{1}$$

इस अभिक्रिया में एक नाइट्रोजन नाभिक एक हीलियम नाभिक से प्रभूत ऊर्जा द्वारा प्रहार करते हुए अभिक्रिया करता है जिससे दो नवीन नाभिक बनते हैं, एक O^{17} नाभिक तथा एक प्रोटान।

O^{17} नाभिक स्थायी है अतः इस नाभिकीय अभिक्रिया द्वारा कृत्रिम रेडियो-ऐक्टिवता नहीं उत्पन्न होती। किन्तु अन्य अनेक तत्वों में इसी प्रकार की अभिक्रियाओं के फलस्वरूप अस्थायी नाभिक बनते हैं जिनका पुनः रेडियोऐक्टिव अपघटन हो जाता है।

तीव्र गति के कणों के प्राप्ति-साधन : अर्वाचीन वर्षों में प्रयोगशाला में तीव्र वेग के कणों के उत्पादन में काफी प्रगति हुई है। इसे सम्पादित करने के लिये जो प्रथम प्रयास हुये उनमें परिणामित्र (ट्रांसफार्मरों) का उपयोग किया गया। विभिन्न अनुसन्धानकर्त्ताओं ने ऐसे परिणामित्र एवं निर्वात-नलिकायें

चित्र 32-5 साइक्लोट्रान की कार्यप्रणाली को दर्शित करने वाला आरेख।

निर्मित कीं जो 30 लाख वोल्ट तक की उच्च वोल्टताओं तक क्रियात्मक रह सकते थे और जिनमें प्रोटान, ड्यूटेरान तथा हीलियम नाभिकों का त्वरण हो सकता था। सन् 1931 में अमेरिका के एक भौतिकज्ञ आर० जे० वान डे ग्राफ ने एक ऐसा स्थिर वैद्युत जनित्र विकसित किया जिसमें आवेश को एक गतिशील विद्युत् रोधक पेटी पर उच्च विभवीय इलेक्ट्रोड तक ले जाया जाता था। अब ऐसे अनेक वान डे ग्राफ जनित्र निर्मित हो चुके हैं और उनसे 20 लाख से लेकर 50 लाख वोल्ट से अधिक तक के विभवान्तर उत्पन्न किये जाते हैं।

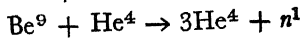
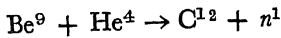
साइक्लोट्रान का आविष्कार सन् 1929 में कैलीफोर्निया विश्वविद्यालय के प्रोफेसर ई० ओ० लारेन्स ने किया। साइक्लोट्रान में धनात्मक आयनों (सामान्यतः प्रोटानों या ड्यूटेरानों) को कुछ सहस्र वोल्ट विभवान्तर से गिराकर उन्हें उत्तरोत्तर त्वरण प्रदान किये जाते हैं। आवेशित कणों को एक चुम्बकीय क्षेत्र के द्वारा, जो एक वृहत् चुम्बक द्वारा उत्पन्न किया जाता है और जिसके ध्रुव-खण्डों के मध्य पूरा उपकरण स्थापित रहता है (चित्र 32.5), वृत्ताकार मार्गों में घूमने दिया जाता है। बर्कले स्थित 37 इंची साइक्लोट्रान उतनी ही ऊर्जा के साथ ड्यूटेरान उत्पन्न करता है जितनी कि 70 लाख वोल्ट के एक विभव-ह्रास से गिरने पर वे लाभ कर सकते हैं और 60 इंची साइक्लोट्रान 200 लाख वोल्ट ड्यूटेरान उत्पन्न करता है। बर्कले का नवीन 184 इंची साइक्लोट्रान 2000 लाख वोल्ट ड्यूटेरान प्रदान करता है।

एक नवीन त्वरक जिसे **सिनक्रोट्रान** कहते हैं और जिसे कैलीफोर्निया विश्वविद्यालय के प्रोफेसर ई० एम० मैकमिलन तथा स्वतन्त्र रूप से रूस के वी० वेक्सलर ने प्रस्तावित किया, ऐसे कण उत्पन्न करता है जिनके वेग कई अरब वोल्ट विभव ह्रास के तुल्य होते हैं।

इसी प्रकार के अन्य यंत्र जैसे कि सरल त्वरक तथा बीटाट्रान भी कार्य में लाये जाते हैं।

नाभिकों तथा न्यूट्रानों की अन्तरअभिक्रिया से अनेक नाभिकीय अभिक्रियाय प्रतिफलित होती हैं। न्यूट्रानों के साथ किये गये प्रारम्भिक प्रयोग रेडान, Rn^{222}, तथा बेरीलियम धातु के मिश्रण का उपयोग करके किये जाते थे। रेडान के ऐल्फा कण बेरीलियम समस्थानिक, Be^9, से अभिक्रिया करके निम्न प्रकारों से न्यूट्रान उत्पन्न करते हैं:

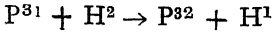
$$Be^9 + He^4 \rightarrow C^{12} + n^1$$

$$Be^9 + He^4 \rightarrow 3He^4 + n^1$$

साइक्लोट्रान में तथा यूरैनियम पुंजों में अभिक्रियाओं द्वारा भी न्यूट्रान निर्मित किये जाते हैं।

नाभिकीय अभिक्रियाओं के प्रकार : इस समय अनेक प्रकार की नाभिकीय अभिक्रियाओं का अध्ययन हो चुका है। **स्वतोरेडियो ऐक्टिवता** वह नाभिकीय अभिक्रिया है जिसमें एक ही नाभिक अभिकारक के रूप में रहता है। अन्य ज्ञात नाभिकीय अभिक्रियाओं में एक प्रोटान, ड्यूटेरान, ऐल्फा-कण, न्यूट्रान अथवा एक फोटान किसी परमाणु के नाभिक से अन्तराअभिक्रिया करता है। नाभिकीय अभिक्रिया के प्रतिफलों में एक भारी नाभिक तथा एक प्रोटान, एक इलेक्ट्रान, एक ड्यूटेरान, एक ऐल्फा कण, एक न्यूट्रान, दो या अधिक न्यूट्रिनो या एक गामा किरण हो सकती है। इसके साथ ही, एक अत्यन्त महत्वपूर्ण नाभिकीय अभिक्रिया भी घटित होती है जिसमें एक न्यूट्रान के सम्मिलित हो जाने से एक अत्यन्त भारी नाभिक अस्थायी होकर दो समान आकार के खण्डों

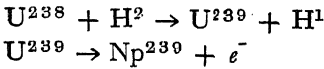
एवं कई न्यूट्रानों में खण्डित हो जाता है। इस विखण्डन-प्रक्रम का उल्लेख अध्याय 29 में किया जा चुका है और प्रस्तुत अध्याय के परवर्ती अनुभाग में भी वर्णित है।

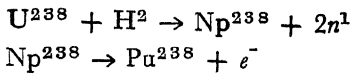
इन अभिक्रियाओं में से कुछ के उदाहरण ऊपर दिये जा चुके हैं। साइक्लोट्रान से 100 लाख वोल्ट ड्यूटरानों द्वारा सामान्य फास्फोरस, P^{31}, पर बममारी करके रेडियोऐक्टिव फास्फोरस, P^{32}, का उत्पादन किया जाता है। अभिक्रिया निम्न प्रकार है :

$$P^{31} + H^2 \rightarrow P^{32} + H^1$$

यह P^{32} समस्थानिक इलेक्ट्रानों को उत्सर्जित करके अपघटित हो जाता है। इसका अर्ध-जीवन 14.3 दिन है।

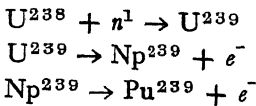
परायूरैनियम तत्वों का उत्पादन

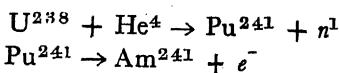
सर्वप्रथम जिस परा-यूरेनियम तत्व का निर्माण किया गया, वह था नेप्चूनियम समस्थानिक Np^{239}। यह समस्थानिक सन् 1940 में ई० एम० मैकमिलन तथा पी० एच० एबेलसन द्वारा यूरैनियम पर तीव्रगति के ड्यूटेरानों की बममारी द्वारा तैयार किया गया :

$$U^{238} + H^2 \rightarrow U^{239} + H^1$$
$$U^{239} \rightarrow Np^{239} + e^-$$

प्लुटोनियम के जिस प्रथम समस्थानिक को तैयार किया गया वह था Pu^{238}। अभिक्रियाय इस प्रकार थीं :

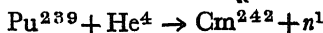
$$U^{238} + H^2 \rightarrow Np^{238} + 2n^1$$
$$Np^{238} \rightarrow Pu^{238} + e^-$$

Np^{238} स्वतः अपघटित हो जाता है और इलेक्ट्रान उत्सर्जित होते हैं। इसका अर्ध-जीवन 2 दिन है।

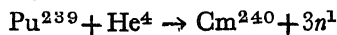
द्वितीय महायुद्ध के समय तथा उसके बाद से Pu^{239} समस्थानिक की कुछ मात्रा उत्पादित की गई है। यह समस्थानिक अपेक्षतया स्थायी है इसका अर्धजीवन लगभग 24000 वर्ष है। यह ऐल्फा कणों को उत्सर्जित करके मन्द गति से अपघटित हो जाता है। यूरैनियम के प्रमुख समस्थानिक U^{238} पर न्यूट्रान की अभिक्रिया कराकर पहले U^{239} निर्मित करते हैं जो पुनः एक इलेक्ट्रान उत्सर्जित करके स्वतो-रेडियोऐक्टिव अपघटन द्वारा Np^{239} बनाता है जिसमें से फिर से स्वतः एक इलेक्ट्रान उत्सर्जित होता है और Pu^{239} बन जाता है :

$$U^{238} + n^1 \rightarrow U^{239}$$
$$U^{239} \rightarrow Np^{239} + e^-$$
$$Np^{239} \rightarrow Pu^{239} + e^-$$

प्लुटोनियम तथा इसके बाद के चार परायूरैनियम तत्व, अमरीकियम, क्यूरियम, बर्कलियम तथा कैलीफोर्नियम, प्रोफेसर जी० टी० सीबोर्ग तथा उनके सहयोगियों द्वारा बर्कले स्थित कैलीफोर्निया विश्वविद्यालय में खोज निकाले गये। अमरीकियम को Am^{241} समस्थानिक के रूप में निम्न अभिक्रियाओं द्वारा तैयार किया गया है :

$$U^{238} + He^4 \rightarrow Pu^{241} + n^1$$
$$Pu^{241} \rightarrow Am^{241} + e^-$$

इस समस्थानिक से ऐल्फा कणों के उत्सर्जन के साथ ही मन्द रेडियोऐक्टिव अपघटन होता

है। इसका अर्धजीवन 500 वर्ष है। साइक्लोट्रान में त्वरित हीलियम आयनों द्वारा प्लुटो-नियम-239 पर बममारी करके क्यूरियम को निर्मित किया जाता है :

$$Pu^{239}+He^4 \rightarrow Cm^{242}+n^1$$

Cm^{242} समस्थानिक से ऐल्फा-कण उत्सर्जित होते रहते हैं और इसका अर्धजीवन लगभग 5 मास है। क्यूरियम का एक दूसरा समस्थानिक भी तैयार किया गया है। यह Cm^{240} है जिसे तीव्र वेग वाले हीलियम आयनों के द्वारा प्लुटोनियम पर बममारी करके तैयार किया गया है :

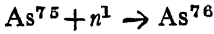
$$Pu^{239}+He^4 \rightarrow Cm^{240}+3n^1$$

इन पदार्थों की अत्यल्प मात्रा को प्रयुक्त करते हुये सीबोर्ग तथा उनके सहयोगी परायूरेनियम तत्वों के रासायनिक गुणधर्मों के सम्बन्ध में प्रचुर जानकारी उपलब्ध करने में सफल रहे हैं। उन्होंने यह ज्ञात किया कि एक ओर जहाँ गुणधर्मों के कारण यूरेनियम टंगस्टन के समान है क्योंकि इसमें + 6 आक्सीकरण दशा को धारण करने की स्पष्ट प्रवृत्ति पाई जाती है वहीं वे आगामी तत्व रेनियम, आस्मियम, इरिडियम तथा प्लैटिनम के समान न होकर आयनिक यौगिक बनाने की अधिकाधिक प्रवृत्ति प्रदर्शित करते हैं जिनमें उनकी आक्सीकरण संख्या + 3 होती है। यह आचरण दुर्लभ मृदा धातुओं के समान है। अध्याय 5 में दी गई आवर्त सारणी में इन तथ्यों पर विचार किया जा चुका है और परायूरेनियम-धातुओं को दो स्थानों में प्रदर्शित किया जा चुका है— एक तो यूरेनियम के ठीक दाहिनी ओर और दूसरे संगत दुर्लभ मृदा धातुओं के नीचे। यह बहुत सम्भव प्रतीत होता है कि जिन तत्वों की परमाणु संख्यायें 100 से अधिक हैं वे दुर्लभ मृदाओं के बहुत समान होंगे जब तक कि इलेक्ट्रानों का कोश भलीभाँति पूर्ण नहीं हो जाता।

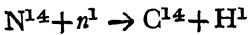
32–5 अनुज्ञापकों के रूप में रेडियोऐक्टिव तत्वों का उपयोग

अर्वाचीन वर्षों में अनुसन्धान की जिस उपयोगी प्रविधि का विकास किया गया है वह है अनुज्ञापकों के रूप में रेडियोऐक्टिव तथा अ-रेडियोऐक्टिव दोनों ही प्रकार के समस्थानिकों का उपयोग। इन समस्थानिकों के उपयोग करने से किसी तत्व का प्रेक्षण उसी तत्व की वृहत् मात्राओं की उपस्थिति में किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, अनुज्ञापकों का सबसे पहला उपयोग उस दर के प्रयोगात्मक निर्धारण के लिये किया गया जिस दर से सीस परमाणु किसी क्रिस्टलीय सीस धातु के नमूने में से होकर चारों ओर गति करते हैं। यह घटना **आत्म-विसरण** कहलाती है। यदि सीस की चादर के ऊपरी स्तर पर थोड़ा सा रेडियोऐक्टिव सीस रख दिया जाय और इस नमने को कुछ देर तक ऐसे ही रहने दिया जाय और तब इसे प्रारम्भिक ऊपरी स्तर के समान्तर पतले काटों में काट दिया जाय तो प्रत्येक काट में विद्यमान रेडियोऐक्टिवता परिमापित की जा सकती है। प्रारम्भिक ऊपरी स्तर के अतिरिक्त भी अन्य स्तरों में रेडियोऐक्टिवता की उपस्थिति यह प्रदर्शित करती है कि सीस परमाणु ऊपरी स्तर से धातु भर में विसरित हुये हैं।

अध्याय 19 में रासायनिक साम्यावस्था की विवेचना करते हुये यह संकेत किया गया था कि रासायनिक साम्यावस्था को प्राप्त कोई प्रणाली स्थैतिक नहीं होती बल्कि रासायनिक अभिक्रियायें अग्र तथा पश्च दिशा में समान दर से अग्रसर हो सकती हैं जिससे विभिन्न पदार्थों की उपस्थित मात्रायें सदैव स्थिर रहती हैं। यद्यपि पहले-पहल साम्यावस्था पर विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं के अग्रसर होने की दरों को प्रयोगात्मक रीति से निश्चित कर पाना असम्भव सा प्रतीत होगा किन्तु जैसा कि अध्याय 19 में उल्लेख किया जा चुका है, समस्थानिकों को अनुज्ञापकों के रूप में प्रयुक्त करते हुये इस प्रकार के प्रयोगों को सम्पन्न करना सम्भव हो चुका है।

अध्याय 19 में वर्णित कार्य के लिये जिस आर्सेनिक समस्थानिक का उपयोग किया गया था, वह As^{76} था जिसका अर्धजीवन 26.8 घंटे है। यह साधारण आर्सेनिक के एकमात्र समस्थानिक As^{75} से मन्द न्यूट्रानों के उपचार द्वारा तैयार किया जाता है :

$$As^{75}+n^{1} \rightarrow As^{76}$$

अनुज्ञापकों के रूप में समस्थानिकों का सर्वाधिक उपयोग शायद जीव विज्ञान एवं ओषधि के क्षेत्र में हुआ है। मनुष्य के शरीर में कार्बन, हाइड्रोजन, नाइट्रोजन, आक्सिजन, गंधक इत्यादि की इतनी अधिक मात्रा होती है कि शरीर के कार्बनिक पदार्थ की दशा को निश्चित कर पाना कठिन है। किन्तु रेडियोऐक्टिव समस्थानिक युक्त कोई भी कार्बनिक यौगिक शरीर के अन्दर कहीं भी ढूँढ निकाला जा सकता है। इन कार्यों के लिये विशेष रूप से उपयोगी रेडियोऐक्टिव समस्थानिक कार्बन-14 है। कार्बन के इस समस्थानिक का अर्धजीवन लगभग 5000 वर्ष है। बीटा किरणों के उत्सर्जन के साथ ही इसका मन्द अपघटन भी होता रहता है अतः किसी नमूने में वर्तमान समस्थानिक की मात्रा का अनुसरण बीटा-सक्रियता के परिमापन द्वारा किया जा सकता है। नाइट्रोजन पर मन्द न्यूट्रानों की क्रिया से C^{14} की प्रचुर मात्रायें यूरैनियम पुँज में सरलता से तैयार की जा सकती हैं :

$$N^{14}+n^{1} \rightarrow C^{14}+H^{1}$$

ऐमोनियम नाइट्रेट विलयन को यूरैनियम पुँज में प्रवाहित करके यह प्रक्रम सम्पन्न किया जा सकता है, जहाँ पर यह न्यट्रानों से अनुप्रभावित होता है। इस विधि से प्राप्त कार्बन होइड्रोजन कार्बोनेट आयन HCO_3^- के रूप में होता है और इसमें बैरियम हाइड्रोक्साइड विलयन डालकर इसे बैरियम कार्बोनेट के रूप में अपक्षेपित किया जा सकता है। रेडियो ऐक्टिव कार्बन के नमूने, जिनमें 5% रेडियोऐक्टिव समस्थानिक होते हैं, अत्यन्त प्रबल रेडियोऐक्टिव होते हैं।

रेडियोऐक्टिवता की इकाई, क्यूरी : सुविधा के लिये रेडियोऐक्टिव पदार्थ की मात्राओं को मापने के लिये एक विशिष्ट इकाई का सूत्रपात किया गया है। रेडियोऐक्टिवता की इकाई को **क्यूरी** कहते हैं। किसी रेडियोऐक्टिव पदार्थ की एक क्यूरी वह मात्रा है जो उसके 3.7×10^{10} परमाणुओं के प्रति सेकंड रेडियोऐक्टिव **विखण्डन** के फलस्वरूप प्राप्त होती है।

क्यूरी वस्तुतः एक बड़ी इकाई है। रेडियम की एक क्यूरी इस तत्व के लगभग एक ग्राम के बराबर है (पहले क्यूरी की परिभाषा ऐसी थी कि रेडियम की एक क्यूरी उसके 1 ग्राम के तुल्य होती थी किन्तु प्रविधि में सुधार हो जाने के कारण अब क्यूरी को उपर्युक्त ढंग से परिभाषित करना सुविधाजनक है)।

यहाँ पर संकेत कर देना रोचक होगा कि स्थायी दशा में रेडियोऐक्टिव तत्वों की विखण्डन शृंखला में सभी रेडियोऐक्टिव तत्व समान रेडियोऐक्टिव मात्राओं में वर्तमान रहते हैं। उदाहरणार्थ, 1 ग्राम रेडियम तत्व पर विचार करें जो अपने अपघटन के प्रथम अभिक्रियाफल रेडॉन (Rn) तथा **विखण्डन** के उत्तरोत्तर अभिक्रियाफलों के सहित स्थायी दशा में है (देखिये चित्र 32.2)। जिस दर से रेडॉन उत्पन्न होता है वह उपस्थित रेडियम की मात्रा के समानुपाती होती है—रेडियम के अपघटनीय प्रत्येक परमाणु के साथ रेडॉन का एक परमाणु उत्पन्न होता है। इकाई समय में अपघटन होने वाले रेडियम के परमाणुओं की संख्या रेडियम के उपस्थित परमाणुओं की संख्या की समानुपाती होती है अतः रेडियम का अपघटन **एकअणुक** अभिक्रिया है। जब प्रणाली स्थायी दशा को प्राप्त होती है तो उपस्थित रेडॉन परमाणुओं की संख्या अपरिवर्तित रहती है अतः जिस दर से रेडान स्वयं

रेडियोऐक्टिव विधि से अपघटित होता है वह रेडियम उसके निर्मित होने वाली दर के ही तुल्य होगा। अतः 1 ग्राम रेडियम के साथ स्थायी दशा में उपस्थित रेडॉन की मात्रा एक क्यूरी होगी। 1 ग्राम रेडियम के साथ स्थायी दशा में उपस्थित रेडान की मात्रा को अध्याय 19 में विवेचित प्रथम कोटि की अभिक्रिया द्वारा समीकरणों के अनुसार भी परिकलित किया जा सकता है। रेडियम के अपघटन का अभिक्रिया दर स्थिरांक उसके अर्धजीवन के व्युत्क्रमानुपाती होता है। अतः जब स्थायी अवस्था रहती है और जब अपघटित होने वाले रेडियम परमाणुओं को संख्या अपघटित होने वाले रेडान परमाणुओं की संख्या के तुल्य हो तो विद्यमान रेडान परमाणुओं की संख्याओं का अनुपात उनके अर्ध-जीवनों के अनुपात के बराबर होगा।

32–6 कार्बन–14 के उपयोग से वस्तुओं का तिथि-निर्धारण

रेडियोऐक्टिवता का सबसे रोचक, अर्वाचीन व्यवहार कार्बनमय पदार्थों (कार्बन युत पदार्थ) की आयु निर्धारण में, कार्बन–14 के कारण उनकी रेडियोऐक्टिवता के परिमापन द्वारा, हुआ है। रेडियोकार्बन द्वारा तिथि-निर्धारण की यह प्रविधि शिकागो विश्वविद्यालय के नाभिकीय अध्ययन संस्थान के अमेरिकी भौतिकरसायनज्ञ विलार्ड एफ० लिब्बी द्वारा विकसित की गई। यह कार्बन युत नमूनों की तिथि निर्धारण में लगभग 200 वर्षों तक की यथार्थता तक सहायक होती है। इस समय यह विधि ऐसे पदार्थों के साथ व्यवहृत हो सकती है जो लगभग 25000 वर्ष से अधिक प्राचीन नहीं हैं।

ऊपरी वायुमण्डल में कार्बन–14 स्थायी दर से उत्पन्न होता रहता है। पिछले अनुभागों में दी गई अभिक्रिया के अनुसार अन्तरिक्ष किरणों के न्यूट्रान नाइट्रोजन को कार्बन–14 में तत्वांतरित कर देते हैं। यह रेडियोकार्बन कार्बन डाइ आक्साइड में आक्सीकृत हो जाता है जो हवाओं की क्रिया से वायुमण्डल के अ-रेडियोऐक्टिव कार्बन डाइ आक्साइड के साथ भलीभाँति मिश्रित हो जाता है। वायुमण्डल में अन्तरिक्ष किरणों द्वारा कार्बन–14 की जो स्थायी-दशा सान्द्रता उत्पन्न हो पाती है वह साधारण कार्बन के 10^{12} परमाणुओं पर रेडियोऐक्टिव कार्बन के लगभग एक परमाणु के बराबर होती है। रेडियोऐक्टिव तथा अ-रेडियोऐक्टिव कार्बन डाइ आक्साइड समान रूप से पौधों द्वारा जो अपने ऊतकों में कार्बन स्थिर करते हैं, अवशोषित होती है। जो पशु इन पौधों को खाते हैं वे भी अपने ऊतकों में इसी प्रकार कार्बन स्थिर करते हैं जिसमें 1×10^{-12} अंश रेडियोकार्बन रहता है। जब किसी पौधे या पशु का क्षय होता है तो उसके ऊतकों में वर्तमान कार्बन की रेडियोऐक्टिवता का परिमाण उपस्थित रेडियोकार्बन की मात्रा द्वारा निर्धारित होता है। यही वायुमण्डल में स्थायी दशा में उसकी संगत मात्रा है। फिर भी 5568 वर्षों में (कार्बन–14 का अर्धजीवन) कार्बन–14 के आधे भाग का अपघटन हो जाता है और पदार्थ की रेडियोऐक्टिवता आधी हो जाती है। 11,136 वर्षों में प्रारम्भिक रेडियोऐक्टिवता का चतुर्थांश ही शेष रह जाता है और इसी प्रकार से आगे होता रहा है। तद्नुसार, काष्ठ, मांस, लकड़ी के कोयले, चर्म, शृंग या अन्य वनस्पति अथवा पशु अवशेषों से प्राप्त कार्बन के नमूने की रेडियोऐक्टिवता निश्चित कर लेने से वायुमण्डल में से पहले–पहल कार्बन के ग्रहण होने से जितने वर्ष बीत चुके होते हैं उन्हें ज्ञात किया जा सकता है।

रेडियोकार्बन तिथि-निर्धारण विधि का व्यवहार करने के लिये दिये हुये पदार्थ के नमूने को जिसमें 30 ग्राम कार्बन (लगभग 1 औंस) हो जलाकर कार्बन डाइ आक्साइड तैयार की जाती है जिसे पुनः प्रारम्भिक कार्बन में, जो कज्जल के रूप में रहता है, अपचित कर

लेते हैं। इसके पश्चात् गाइगर गणित्र की सहायता से प्रारम्भिक कार्बन की बीटा-किरण सक्रियता निश्चित कर ली जाती है और अर्वाचीन कार्बन की बीटा-किरण सक्रियता से तुलना की जाती है। तब प्रथम कोटि की अभिक्रिया के समीकरण का उपयोग करते हुये नमूने की आयु परिकलित कर ली जाती है (अध्याय 19)। इस विधि की पुष्टि एक विशाल सेक्लोआ वृक्ष के अन्तःकाष्ठ से कार्बन के निश्चयन द्वारा की गई। इसमें वृक्ष वलयों की संख्या से यह प्रदर्शित होता था कि काष्ठ बनने से अब तक 3,000 वर्ष बीत चुके हैं। यह पुष्टि सन्तोषजनक रही।

अब रेडियोकार्बन तिथि-निर्धारण की यह विधि कई सौ नमूने में व्यवहृत की जा चुकी है। इससे जो रोचक निष्कर्ष प्राप्त हुये हैं उनमें से एक यह है कि उत्तरी गोलार्द्ध में होने वाला विगत गलेश्वरीकरण लगभग 11000 वर्ष पूर्व हुआ था। विस्कान्सिन में नीचे दबे हुये एक जंगल के काष्ठ नमूनों की आयु 11400 ± 700 वर्ष ज्ञात हुई है। इस जंगल के समस्त पौधों के तने एक ही दिशा में हैं मानों किसी गलेश्वर द्वारा वे बाहर उलझ दिये गये हों। यूरोप में पिछले गलेश्वरीकरण काल में कार्बनिक पदार्थों के जो नमूने नीचे चले गये थे उनकी आयु 10800 ± 1200 वर्ष ज्ञात की गई है। पश्चिमी गोलार्द्ध की मानवीय बस्ती के स्थानों से प्राप्त कार्बनिक पदार्थ, लकड़ी के कोयले तथा अन्य कार्बनमय पदार्थों के अनेक नमूनों के तिथि-निर्धारण हुये हैं जो 10,000 वर्ष पूर्व तक के हैं, उसके आगे के नहीं।

ज्वालामुखी उद्‌गार के द्वारा नष्ट किये गये एक वृक्ष के कोयले की तिथि निर्धारित करने से दक्षिणी ओरेगान के मौजामा पहाड़ का उद्‌गार, जिससे एक क्रेटर बना है जिसे आजकल क्रेटर झील कहते हैं, 6453 ± 250 वर्ष पहले हुआ निश्चित किया गया है। फोर्ट राक केव में प्राप्त कई जोड़ी रस्सी के बटे चप्पल जो किसी पूर्ववर्ती उद्‌गार द्वारा आच्छादित हो चुके थे 9053 ± 350 वर्ष प्राचीन पाये गये। अमरीकी महाद्वीपों में प्राचीन मानवीय कलाओं का यह पहला परिमाप है। फ्रांस में मांटिग्नैक के निकट लास्को गुफा में पूर्व ऐतिहासिक मानव द्वारा निर्मित कुछ अद्वितीय चित्र हैं। इस गुफा में अलाव से प्राप्त लकड़ी के कोयले की आयु 15516 ± 900 वर्ष ज्ञात की गई है। हाल ही में पैलेस्टाइन में प्राप्त ईसायाह की पुस्तक के डेड सी (मृत सागर) पन्नों की लिनेन की जिल्दें जो प्रथम शताब्दी या द्वितीय शताब्दी ई० पू० के लगभग की अनुमानित की जाती रही हैं, तिथि निर्धारण द्वारा 1917 ± 200 वर्ष प्राचीन सिद्ध हुई हैं।

32–7 समस्थानिकों के गुणधर्म

तत्वों के समस्थानिकों में अनेक रोचक गुणधर्म देखे जाते हैं। प्रथम दस तत्वों के ज्ञात समस्थानिकों में से अधिकांश सारणी 32.2 में सूचीबद्ध हैं। इस सारणी के तीसरे स्तम्भ में दिये गये द्रव्यमान (संहतियाँ) भौतिकज्ञों के परमाणु भार परिमाप को सूचित करते हैं जिसमें $O^{16} = 16.00000$।

उन तत्वों के अतिरिक्त, जो प्राकृतिक रेडियोऐक्टिव श्रेणी के अंग हैं, किसी भी तत्व के समस्थानिकों का वितरण समस्त प्राकृतिक स्रोतों के लिये एक-जैसा होता है। यह वितरण सारणी के चतुर्थ स्तम्भ में प्रदर्शित है।

कतिपय महत्वपूर्ण नियमितताय, विशेषतः भारी तत्वों में, प्रत्यक्ष हैं। विषम परमाणु संख्या वाले तत्वों में केवल एक या दो प्राकृतिक समस्थानिक पाये जाते हैं जबकि सम परमाणु संख्या वालों में अधिक समस्थानिक होते हैं, यहाँ तक कि आठ या इससे भी अधिक। यह भी देखा जाता है कि प्रकृति में विषम तत्व सम तत्वों की अपेक्षा अधिक विरल हैं। जिन

तत्वों में एक भी स्थायी समस्थानिक नहीं होता (टेकनीशियम, ऐस्टाटीन) उनकी परमाणु संख्यायें विषम होती हैं।

सारणी 32.2. हल्के तत्वों के समस्थानिक

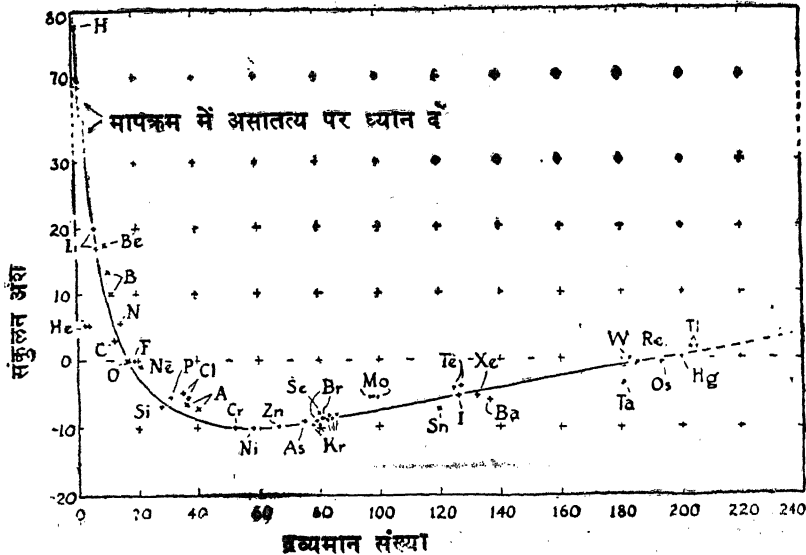
तत्व का नाम	M	संहति	% आधिक्य	अर्धजीवन	विकिरण
0 इलेक्ट्रान	0	0.000548			
0 न्यूट्रान	1	1.00897			
1 प्रोटान	1	1.007582			
1 हाइड्रोजन	1	1.008130	99.98		
	2	2.014722	0.02		
	3	3.01705		12.4 Y	e^-
2 ऐल्फा	4	4.002764			
2 हीलियम	3	3.01699	10^{-9}		
	4	4.00386	100		
	6			0.8 S	e^-
3 लिथियम	6	6.01684	7.3		
	7	7.01818	92.7		
	8	8.0251		0.88 S	e^-
4 बेरीलियम	7	7.01908		43 D	γ
	9	9.01494	100		
	10	10.01671		$>>10^3$ Y	e^-, γ
5 बोरान	10	10.01633	18.8		
	11	11.01295	81.2		
	12	12.019		0.022 S	e^-
6 कार्बन	10	10.01833		8.8 S	e^+
	11	11.01499		20.5 M	e^+
	12	12.00386	98.9		
	13	13.00766	1.1		
	14	14.00780		5568 Y	e^-
7 नाइट्रोजन	13	13.01005		9.93 M	e^+, γ
	14	14.00756	99.62		
	15	15.00495	0.38		
	16	16.011		8.0 S	e^-
8 आक्सिजन	15	15.0078		126 S	e^+
	16	16.000	99.76		
	17	17.00449	0.04		
	18	18.00369	0.20		
	19			31 S	e^-
9 फ्लोरीन	17	17.0076		70 S	e^+
	18	18.0056		112 M	e^+
	19	19.00452	100		
	20	20.0063		72 S	e^-, γ
10 निऑन	19			20.3 S	e^+
	20	19.99896	90.0		
	21	20.99968	0.27		
	22	21.99864	9.73		
	23	23.0005		40 S	e^-

संकुलन अंक : समस्थानिकों के द्रव्यमानों पर विचार करने से यह पता चलता है कि वे योगशील नहीं हैं। जैसे कि साधारण हाइड्रोजन परमाणु का द्रव्यमान 1.00813 है और न्यूट्रान का 1.00897। यदि एक हीलियम परमाणु दो हाइड्रोजन परमाणुओं तथा दो

न्यूट्रानों से, द्रव्यमान में किसी प्रकार परिवर्तन आये बिना, निर्मित होता तो उसका द्रव्यमान 4.03420 होता। किन्तु वास्तव में इससे यह कम होता है और केवल 4.00386 ही है। इसी तरह गुरुतर परमाणुओं के द्रव्यमान भी हाइड्रोजन परमाणुओं तथा न्यूट्रानों से निर्मित होने पर द्रव्यमान में किसी प्रकार के परिवर्तन हुए बिना जितने होते, वे उनसे कम होते हैं।

हाइड्रोजन परमाणुओं तथा न्यूट्रानों से गुरुतर परमाणु की रचना के साथ-साथ द्रव्यमान में हानि का कारण यह है कि ये अभिक्रियायें अत्यन्त ऊष्माक्षेपी होती हैं। हाइड्रोजन परमाणुओं तथा न्यूट्रानों से गुरुतर परमाणुओं की रचना से अत्यधिक मात्रा में ऊर्जा मुक्त होती है। यह मात्रा इतनी अधिक होती है कि आइन्स्टीन समीकरण $E=mc^2$ के अनुसार ऊर्जा का द्रव्यमान सार्थक होता है। भारी नाभिक जितना ही स्थायी होगा उसके द्रव्यमान में न्यूटानों तथा प्रोट्रानों से, जिनसे कि नाभिक बना हुआ माना जाता है, उतना ही अधिक ह्रास होगा।

द्रव्यमान ह्रास को एक ऐसी मात्रा के रूप में वर्णित करने की प्रथा है, जिसे "संकुलन अंक" कहते हैं। यह अंक O^{16} को आदर्श मानते हुए उसके सापेक्ष नाभिक के प्रति मूलभूत कण (प्रोटान या न्यूट्रान) के द्रव्यमान में अन्तर के बराबर होता है। जिस समस्थानिक का परमाणु द्रव्यमान O^{16} मापक्रम में उसकी द्रव्यमान संख्या के बिलकुल बराबर होता है उसमें संकुलन संख्या शून्य कही जाती है।

चित्र 32.6 में तत्वों के संकुलन-अंक प्रदर्शित किये गये हैं। यह देखा जाता है कि आवर्त सारणी के प्रथम दीर्घ समह के तत्व, क्रोमियम तथा जिंक के बीच, वक्र में निम्नतम स्थान ग्रहण किये हुए है फलतः उन्हें समस्त तत्वों में सर्वाधिक स्थायी माना जा सकता है। यदि इनमें किसी एक तत्व को दूसरे तत्वों में रूपान्तरित किया जाय तो इन तत्वों का सम्पूर्ण द्रव्यमान अभिकारकों के द्रव्यमानों से कुछ अधिक होगा फलतः अभिक्रिया को आगे

चित्र 32-6 तत्वों के द्रव्यमान संकुलन अंक।

बढ़ाने के लिये ऊर्जा प्रदान करनी पड़ेगी। दूसरी ओर, गुरुतर अथवा हल्के तत्वों की नाभिकीय अभिक्रियाओं से ऐसे तत्व बन सकते हैं जिनकी द्रव्यमान संख्यायें 60 के आसपास हों। ऐसी नाभिकीय अभिक्रियाओं में ऊर्जा की वृहत् मात्रा उन्मुक्त होती है।

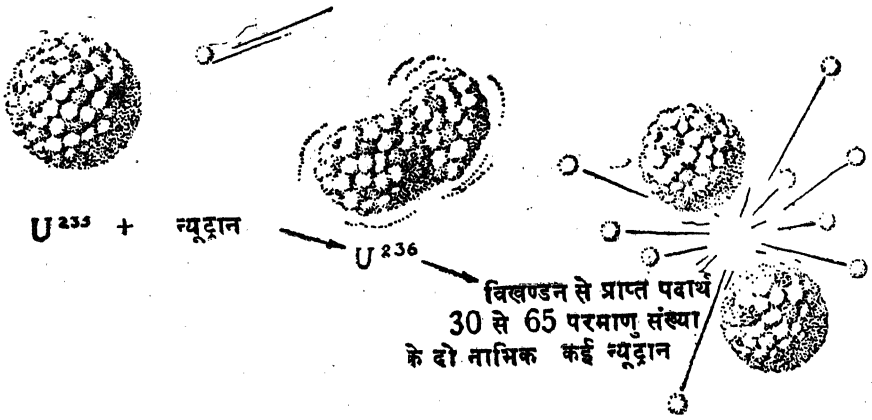
32–8 नाभिकीय विखण्डन तथा नाभिकीय संगलन

जैसा कि संकुलन संख्या वक्र से देखा जाता है, 60 के आसपास की द्रव्यमान-संख्या वाले तत्वों की अपेक्षा भारी तत्वों का अस्थायित्व यह बताता है कि भारी तत्वों के स्वतो-अपघटन से लगभग अर्ध आकार के खण्ड बन सकते हैं (परमाणु द्रव्यमान 70 से 160 तक, परमाणु संख्यायें 30 से 65 तक)। इस प्रकार का विखण्डन सम्पन्न हो चुका है।

6 जनवरी सन् 1939 को ओ० हान तथा एफ० स्ट्रासमान नामक जर्मन भौतिकज्ञों ने यह सूचना दी कि यूरेनियम युक्त पदार्थों को न्यूट्रानों से अनुप्रभावित करने पर उनमें बेरियम, लैंथानम, सीरियम तथा क्रिपटान विद्यमान पाये गये। फिर दो ही महीनों के अन्दर यूरैनियम के विखण्डन पर 40 से अधिक शोध-निबन्ध प्रकाशित हो गये। प्रत्यक्ष कैलारीमापीय मापनों से इस बात की पुष्टि की गई कि विखण्डन के द्वारा वृहत् मात्रा में ऊर्जा मुक्त होती है जो प्रति मोल 5×10^{12} कैलारी से भी अधिक है। एक पौंड यूरैनियम में लगभग २ ग्राम-परमाणु होते हैं अतः इस तत्व के एक पौंड के पूर्ण विखण्डन से लगभग 10×10^{12} कैलारियाँ उत्पन्न होती हैं। इसकी तुलना 1 पौंड कोयले की दहन-ऊष्मा से की जा सकती है जो लगभग 4×10^{6} कैलारी है। अतः ऊर्जा के स्रोत के रूप में यूरैनियम कोयले की अपेक्षा 25 लाख गुना अधिक उपयोगी है।

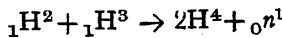
यूरैनियम–235 तथा प्लूटोनियम–239, जो यूरैनियम–238 से बनाये जा सकते हैं, मन्द न्यूट्रानों से अनुप्रभावित होने पर विखण्डित हो सकते हैं। जापानी भौतिकज्ञ निशिना ने भी 1939 ई० में यह प्रदर्शित किया कि तीव्र न्यूट्रानों के प्रभाव से थोरियम के समस्थानिक, Th^{232}, का भी विखण्डन हो सकता है। ऐसा सम्भव प्रतीत होने लगा है कि परमाणु संख्या 90 या इससे अधिक वाले समस्त तत्वों में यह अभिक्रिया हो सकती है।

भावी संसार के लिये यूरैनियम तथा थोरियम ऊष्मा एवं ऊर्जा के महत्वपूर्ण स्रोत सिद्ध हो सकते हैं। इन तत्वों की प्रचुर मात्रायें हैं—पृथ्वी की पपडी में यूरैनियम की मात्रा 4 अंश/दस लाख अंश तथा थोरियम की मात्रा 12 अंश/दस लाख अंश आँकी गई है। इनके निक्षेप सम्पूर्ण संसार में फैले हुए हैं।

विखण्डन अभिक्रियायें शृंखला अभिक्रियाओं के रूप में हो सकती हैं। ये अभिक्रियायें न्यूट्रानों द्वारा प्रारम्भ की जाती हैं। उदाहरणार्थ, एक U^{235} नाभिक एक न्यूट्रान के साथ संयोग करके U^{236} बना सकता है। यह समस्थानिक अस्थायी होता है अतः लगभग समान परमाणु संख्या के दो कणों में जिनकी परमाणु संख्याओं का योग 92 होता है, इसका स्वतोविखण्डन हो जाता है—अर्थात् U^{236} नाभिक में प्रोटान दो सहोदर नाभिकों में विभाजित हो जाते हैं (चित्र 32.7)। इन सहोदर नाभिकों में कुछ ऐसे भी न्यूट्रान होते हैं जो मूलतः U^{236} में भी विद्यमान थे। किन्तु, गुरुतर नाभिकों में अन्तर्वर्ती पिण्ड की अपेक्षा न्यूट्रानों तथा प्रोटानों का अनुपात अधिक होता है, अतः खण्डन के साथ साथ अनेक स्वतन्त्र न्यूट्रान भी मुक्त होते हैं। इस प्रकार से उन्मुक्त न्यूट्रान फिर से अन्य U^{235} नाभिकों के साथ संयोग करके U^{236} के अतिरिक्त नाभिक निर्मित कर सकते हैं जो स्वयं विखण्डित होते हैं। इस प्रकार की अभिक्रिया जिसके अभिक्रिया फलों से अभिक्रिया चालू रहे, **शृंखला अभिक्रिया** या **आत्म-उत्प्रेरकीय अभिक्रिया** कहलाती है।

चित्र 32-7 नाभिकीय विखण्डन की प्रक्रिया (रैखिक आवर्धन लगभग 10^{12})।

यदि कुछ पौंड U^{235} अथवा Pu^{239} को सहसा (एक सेकंड से दस लाखवें भाग के भीतर) एक अल्प आयतन में पास-पास लाया जाय तो नाभिकों का आत्म उत्प्रेरकीय विखण्डन लगभग परिपूर्ण हो जाता है और इस प्रकार से जो ऊर्जा की मात्रा मुक्त होती है, वह टी० एन० टी० जैसे किसी उच्च विस्फोटक के लगभग 20 हजार टन के अधिस्फोट से उत्पन्न होने वाली ऊर्जा के तुल्य होगी। एक साधारण **परमाणु बम** में कुछ ही पौंड U^{235} अथवा Pu^{239} रहता है और उसमें धातु को सहसा संपीडित करने का यन्त्रविधान रहता है।

नाभिकीय संगलन प्रक्रम से भी ऊर्जा मुक्त हो सकती है। संकुलन अंक आरेख (चित्र 32.6) से हम यह देखते हैं कि अत्यन्त भारी नाभिक के विखण्डन से उसके द्रव्यमान का लगभग 0.1% ऊर्जा में परिणत हो जाता है। गुरुतर नाभिकों में संगलन के कारण अत्यन्त हलके नाभिकों के द्रव्यमान का इससे भी अधिक अंश ऊर्जा में परिणत हो जाता है। $4H \rightarrow He$ प्रक्रम में जो सूर्य की ऊर्जा का प्रधान स्रोत है द्रव्यमान में 4×1.00813 से 4.00386 में परिवर्तन होता है अतः 0.7% द्रव्यमान ऊर्जा में परिवर्तित होता है। ड्यूटेरान तथा ट्रिटॉन की ऐसी ही अभिक्रिया से एक हीलियम नाभिक तथा एक न्यूट्रान बनते हैं और साथ ही 0.4% द्रव्यमान ऊर्जा में परिणत हो जाता है।

$${}_1H^2 + {}_1H^3 \rightarrow 2H^4 + {}_0n^1$$

प्रयोगों द्वारा यह ज्ञात किया गया हैं कि साधारण परमाणु बम के चारों ओर इन पदार्थों का मिश्रण रहता है जिसमें बम के अधिस्फोट से उत्पन्न कई लाख अंश ताप पर अभिक्रिया होती है। 1 टन हाइड्रोजन के नाभिकीय संगलन द्वारा ऐसा अधिस्फोट उत्पन्न हो सकता है जो साधारण परमाणु बम से कई सहस्र गुना हो। ऐसे बमों को साधारणतः हाइड्रोजन बम के नाम से पुकारा जाता है जिनमें से एक बम संसार के किसी भी नगर को ध्वस्त कर सकता है।

प्लुटोनियम का उत्पादन एक नियन्त्रित शृंखला-अभिक्रिया द्वारा किया जाता है। साधारण यूरैनियम के एक टुकड़े में 0.71 U^{235} रहता है। यदि कदाचित् कोई न्यूट्रान इन परमाणुओं पर प्रहार करता है तो उनका विखण्डन हो जाता है और कई न्यूट्रान विमोचित होते हैं। किन्तु यदि यूरैनियम का टुकड़ा छोटा होता है तो आत्म-उत्प्रेरकीय अभिक्रिया नहीं हो पाती क्योंकि न्यूट्रान निकल जाते हैं और इनमें से कुछ

न्यूट्रान कैडमियम जैसी अशुद्धियों द्वारा अवशोषित हो जाते हैं क्योंकि उनके नाभिक न्यूट्रानों से अत्यन्त तीव्रता के साथ संयोग करते हैं।

फिर भी, यदि यूरैनियम का पर्याप्त नमूना लिया जाय तो विखण्डन द्वारा निर्मित समस्त न्यूट्रान यूरैनियम नमूने के भीतर ही रहे आवेंगे; तब वे या तो अन्य U^{235} नाभिकों को विखण्डित करेंगे अथवा U^{238} द्वारा अवशोषित होकर के उसे U^{239} में परिवर्तित कर देंगे जो तत्क्षण Pu^{239} में परिवर्तित हो जावेगा। यह प्रक्रम प्लुटोनियम के उत्पादन में व्यवहृत किया जाता है। यूरैनियम के तमाम खण्डों को ग्रेफाइट की ईंटों के एकान्तरण से एक संरचना में जिसे **रिऐक्टर या पुंज** कहते हैं पुंजीभूत कर लिया जाता है। सबसे पहला यूरैनियम-पुंज शिकागो विश्वविद्यालय में निर्मित हुआ और 2 दिसम्बर, 1942 को परिचालित किया गया जिसमें 12,4000 पौंड यूरैनियम धातु है। पुंज के गर्तों में प्रविष्ट करने के लिये कैडमियम की छड़ें तैयार रखी जाती हैं और जब कभी अभिक्रिया के अनियन्त्रित होने का भय आ खड़ा होता है तो ये न्यूट्रानों को अवशोषित करके अभिक्रिया को बन्द कर देती हैं।

वाशिंगटन स्थित हैनफोर्ड में सितम्बर, 1944 में परिचालित होने वाले वृहत् रिऐक्टर ऐसे आकार के थे कि वे विखण्डन अभिक्रिया को ऐसी दर से चालू रख सकें जिनसे कि 1500000 किलोवाट के तुल्य ऊर्जा-लब्धि हो।

रेडियोऐक्टिव पदार्थ के स्रोत के रूप में यूरैनियम रिऐक्टरों की सार्थकता आजकल काम में आने वाले रेडियम की पूर्ति की तुलना से स्पष्ट हो जावेगी। अब तक लगभग 1000 क्यूरी (1000 ग्राम) रेडियम अयस्कों से पृथक् किया जा चुका है और उसे व्यवहार में विशेषतः ओषधीय उपचार में लाया जा रहा है। हैनफोर्ड स्थित रिऐक्टरों की जो परिचालन दर बताई जा चुकी है वह प्रति सेकंड लगभग 5×10^{20} नाभिकों के विखण्डन करती होगी जिससे लगभग 10×10^{20} रेडियोऐक्टिव परमाणु निर्मित होंगे। इन रेडियोऐक्टिव परमाणुओं की सान्द्रता तब तक बढ़ती रहेगी जब तक कि उनके निर्मित होने और उनके अपघटन की गतियाँ समान नहीं हो जातीं। 1 क्यूरी 3.7×10^{10} विखण्डनीय परमाणु प्रति सेकंड के तुल्य है अतः इन रिऐक्टरों में लगभग 3×10^{10} क्यूरी अर्थात् आज तक अयस्कों से जितना रेडियम पृथक् किया गया है उससे लगभग 300 लाख गुनी अधिक रेडियोऐक्टिवता विकसित होती है।

उपर्युक्त परिकलन से रेडियोऐक्टिव पदार्थ के स्रोत के रूप में विखण्डनीय तत्वों की सार्थकता सिद्ध होती है। ऊर्जा के स्रोत के रूप में भी, इनकी सार्थकता की ओर संकेत किया गया है क्योंकि 1 पौंड यूरैनियम या थोरियम 25 लाख पौंड कोयले के समतुल्य है। जब हम यह स्मरण करते हैं कि यूरैनियम तथा थोरियम दुर्लभ तत्व नहीं हैं बल्कि अधिक सामान्य तत्वों में से हैं—पृथ्वी की पपड़ी में यूरैनियम तथा थोरियम उसी मात्रा में पाये जाते हैं जितनी मात्रा में सीस†—तो भावी संसार के लिये नाभिकीय ऊर्जा का महत्व एवं मानव कल्याण में उसकी देनों का भविष्य हमारी समझ में आने लगता है।

मेरा विश्वास है कि शीघ्र ही इस बात को मान्यता मिलेगी कि परमाणविक नाभिकों के नियन्त्रित विखण्डन एवं परमाणु ऊर्जा के नियन्त्रित विमोचन का आविष्कार सबसे महान आविष्कार है जिसे आदि मानव द्वारा अग्नि के नियन्त्रित उपयोग की खोज के पश्चात् सम्पन्न किया गया।

† यद्यपि यूरैनियम तथा थोरियम दुर्लभ तत्व नहीं हैं किन्तु वे अत्यल्प मात्रा में विस्तृत रूप में वितरित हैं और इनके धनी निक्षेप अधिक नहीं पाये

प्रस्तुत अध्याय में प्रयुक्त विचार, तथ्य तथा शब्द

प्राकृतिक रेडियोऐक्टिवता। रेडियम तथा अन्य रेडियोऐक्टिव तत्वों का कैंसर-उपचार में उपयोग।

रेडियोऐक्टिव विखण्डनों की श्रेणियाँ—यूरेनियम-रेडियम श्रेणी, यूरेनियम-ऐक्टीनियम श्रेणी, थोरियम श्रेणी, तथा नेप्चूनियम श्रेणी। पृथ्वी की आयु। मूल कण—इलेक्ट्रान, प्रोटान, पॉज़िट्रान, न्यूट्रान, मेसान, न्यूट्रिनों, फोटान (प्रकाश क्वांटम), फोटान की ऊर्जा। प्लांक स्थिरांक। प्रकाश तथा द्रव्य के तरंग-कण द्वैतवाद। इलेक्ट्रानों के तरंगदैर्ध्य।

कृत्रिम रेडियोऐक्टिवता। प्रथम कृत्रिम नाभिकीय अभिक्रिया—ऐल्फा कणों तथा नाइट्रोजन के मध्य आक्सिजन तथा हाइड्रोजन बनने की अभिक्रिया जिसे सन् 1919 में रदरफोर्ड ने सम्पन्न किया। तीव्र वेग कणों के स्रोत—वान डर ग्राफ जनित्र, साइक्लोट्रान, सिनक्रोट्रान, सरल त्वरक, बीटाट्रान। नाभिकीय अभिक्रियाओं के भेद। नेप्चूनियम, प्लुटोनियम, अमरीकियम, क्यूरियम, बर्केलियम, कैलीफोर्नियम नामक परा-यूरैनियम तत्वों का उत्पादन। अनुज्ञापकों के रूप में रेडियोऐक्टिव तत्वों का उपयोग। आत्म-विसरण। साम्यावस्था पर विरोधी रासायनिक अभिक्रियाओं की दरों के निश्चयन। जीव रसायन तथा ओषधि में अनुज्ञापन, कार्बन-14। रेडियोऐक्टिवता की इकाई-क्यूरी।

समस्थानिकों के गुणधर्म। संकुलन अंक। परमाणविक नाभिकों की संरचना। नाभिकीय विखण्डन। नाभिकीय श्रृंखला-अभिक्रिया। प्लुटोनियम का उत्पादन। U^{235} तथा Pu^{239} का विखण्डन। यूरैनियम रिऐक्टर, यूरैनियम पुंज। शक्ति के स्रोत के रूप में नाभिकीय ऊर्जा।

नाभिकीय रसायन सम्बन्धी निर्देश

जे० एम० कार्क कृत Radioactivity and Nuclear Physics. एन्न आर्बर, मिशिगन, 1946।

एच० डी० स्माइथ कृत Atomic Energy for Military Purposes. प्रिंसटन यूनिवर्सिटी प्रेस, 1945।

जी० फ्राइडलैंडर तथा जे० डब्लू० केनेडी कृत Introduction to Radiochemistry. जानविले एण्ड सन्स, न्यूयार्क, 1949।

के० के० डैरो कृत Atomic Energy. जानविले तथा सन्स, न्यूयार्क, 1948।

थिरिंग, आइन्स्टीन तथा अन्यों के हाइड्रोजन बम सम्बन्धी लेख—बुलेटिन आफ द एटामिक सांइटिस्ट, 1950 के अंक (युनीवर्सिटी शिकागो प्रेस, 5750, एलिस एवेन्यू, शिकागो,37 से प्रकाशित)।

वी० जे० लिन्नेनबाम द्वारा लिखित Radioactivity and the Age of Earth. शीर्षक लेख। जर्नल आफ केमिल एजुकेशन, 1955, फरवरी, **32,** 58।

डब्लू० एफ० लिब्बी कृत Radiocarbon Dating. यूनिवर्सिटी आफ शिकागो प्रस, शिकागो, 1952।

ई० एस० डीवे, द्वारा लिखित Radiocarbon Dating. साइंटिफिक अमेरिकन, 1951 **186,** 24।

जे० आर० आर्नोल्ड तथा एफ० डब्लू० लिब्बी का लेख Radiocarbon Dates. साइंस, 1951, **113**, 111 ।

डब्लू० एफ० लिब्बी का लेख Radiocarbon Dates II. साइंस, 1951, **114**, 291 ।

पी० जे० लबवेल का लेख The uses of Fission Product साइंटिफिक अमेरिकन, जून 1952, **186**, 19 ।

आर० ई० मार्शक का लेख The Multiplicity of Particles. साइंटिफिक अमेरिकन, जनवरी 1952, **186**, 22 ।

पी० मारिसन तथा ई० मारिसन का लेख The Neutron. साइंटिफिक अमेरिकन, अक्टूबर 1951, **185**, 44 ।

एम० जी० मेयर का लेख The Structure of the Nucleus. साइंटिफिक अमेरिकन, मार्च 1951, **184**, 42 ।

जे० एफ० फ्लैग तथा ई० एल० जेब्रास्की का लेख Atomic Pile Chemistry. साइंटिफिक अमेरिकन, जुलाई 1952, **187**, 62 ।

एल० आर० हैफस्टाड का लेख Reactors. साइंटिफिक अमेरिकन अप्रैल, 1951, **184**, 43 ।

एल० पी० स्मिथ का लेख Bevatron. साइंटिफिक अमेरिकन, फरवरी 1951, **184**, **20** ।

ई० डी० कूरेंट का लेख A 100-billion volt Accelerator. साइंटिफिक अमेरिकन, मई 1953, **188**, **40** ।

आर० ई० मार्शक का लेख The Energy of Stars. साइंटिफिक अमेरिकन, जनवरी 1950, **182**, 42 ।

आई० पार्लमैन तथा जी० टी० सीबोर्ग का लेख The Synthetic Elements. साइंटिफिक अमेरिकन, अप्रैल 1950, **182**, 38 ।

के० वे, एल० फैनो, एम० आर० स्काट तथा के० थ्यू द्वारा सम्पादित नाभिकीय आँकड़े A collection of Experimental values of Half lives, Radiation energies, Relative isotopic abundances, Nuclear Moments and Cross Sections. नेशनल ब्यूरो आफ स्टैंडर्ड्स् का सरकुलर 499, संयुक्त राज्य सरकार प्रिंटिंग आफिस, वाशिंगटन, 1950 ।

ए० एम० वाइनबर्ग का लेख Power Reactors. साइंटिफिक अमेरिकन, दिसम्बर, 1954, **191**, 33 ।

परिशिष्ट १

भारों एवं मापों की मीटरी पद्धति

वैज्ञानिक का र्यों के लिये मात्राओं को मीटरी पद्धतियों की इकाइयों में व्यक्त करने की प्रथा है। यह पद्धति संयुक्त राज्य अमेरिका में सामान्य रूप से प्रयुक्त होने वाली भारों एवं मापों की पद्धति से सरलतर है क्योंकि इसमें एक ही मात्रा के लिए प्रयुक्त विभिन्न इकाइयों में केवल 10 के घातांकों का ही अन्तर रहता है।

किसी वस्तु का **द्रव्यमान** ग्रामों (ग्रा०, g) या किलोग्रामों (कि० ग्रा०, kg) में मापा जाता है, जहाँ कि एक किलोग्राम 1000 ग्राम के समतुल्य होता है। यह किलोग्राम प्लैटिनम-इरिडियम मिश्रधातु के बने उस मानक वस्तु के द्रव्यमान के रूप में परिमापित किया जाता है, जो पेरिस में रखा हुआ है। एक पौंड लगभग 454 ग्रा० के तुल्य होता है अतः 1 कि० ग्रा० लगभग 2.2 पौंड होता है। ध्यान देने की बात यह है कि आजकल मीटरी पद्धति की इकाइयों के संक्षिप्त रूपों को (अंग्रेजी में) लिखते समय **उनके पश्चात् बिन्दु नहीं लगाया जाता है**।

लम्बाई की मीटरी इकाई **मीटर** (मी०, m) हैं जो 39.37 इंच के बराबर होता है। एक **सेंटीमीटर** (सेमी०, cm) 1/100 मीटर के तुल्य है और लगभग 0.4 इच के है, जबकि एक इंच 2.54 सेमी० के बराबर होता है। एक मिलीमीटर (मिमी० mm) 1/1000 मी० अथवा 1/10 सेमी० के बराबर है।

आयतन की मीटरी इकाई लिटर (ली०, l) है, जो अमरीकी क्वार्ट्स के लगभग 1.06 के बराबर होता है। रासायनिक कार्यों में द्रवों के आयतन के परिमापन में जिस इकाई का व्यवहार होता है वह **मिलीलीटर** (मिली०, ml) जो 1/1000 ली० के तुल्य है। एक मिलीलीटर वह आयन है जिसे 3.98° से० (वह ताप जिस पर जल का घनत्व सर्वाधिक रहता है) एवं एक वायुमण्डल दाब (अर्थात् वायु के भार के कारण सामान्य दाब) पर 1 ग्रा० जल, घेरता है।

सन् 1799 में जब पहले-पहल मीटरी पद्धति स्थापित की गई तो इस आशा से कि एक मिलीलीटर एक घन सेंटीमीटर (सेमी०^3) के बिल्कुल बराबर होगा। किन्तु बाद में यह ज्ञात हुआ कि आदर्श किलोग्राम से प्राप्त ग्राम एवं भारों एवं मापों की अन्तर्राष्ट्रीय ब्यूरो द्वारा पेरिस में रखे गये उस आदर्श मीटर से प्राप्त सेण्टीमीटर, जो मानक

प्लैटिनम-इरिडियम की छड़ में खचित दो रेखाओं की बीच की दूरी का 1/100 अंश है, इन दोनों में ऐसा सम्बन्ध है कि 1 मिलीलीटर एक घन सेण्टीमीटर के समतुल्य न होकर 1.000027 सेमी०^3 के तुल्य है। यह स्पष्ट है कि मिली० तथा सेमी०^3 में जो भेद है वह सामान्यतः महत्वहीन है। आगे मीटरी पद्धति एवं अंग्रेजी पद्धति की संगत इकाइयों के **परिवर्तन गुणांकों** की एक सारणी दी गई है।

परिवर्तन गुणांक

	अंग्रेजी से मीटरी	मीटरी से अंग्रेजी (इंगलिश)
लम्बाई	1 इंच = 2.540 सेमी०	1 सेमी० = 0.3937 इंच
क्षेत्रफल	1 वर्गइंच = 6.4516 सेमी०^2	1 सेमी०^2 = 0.1550 वर्गइंच
आयतन और धारिता	1 घनइंच = 16.386 सेमी०^3	1 मिली० = 1 सेमी०^3 = 0.061 घनइंच = 0.033814 अमरीकी तरल औंस
	1 घनफुट = 28.317 लिटर	1 लिटर = 0.26418 अमरीकी गैलन =0.21998 ब्रिटिश गैलन
	1 अमरीकी गैलन (द्रव) = 3.78531 ली०	1 ली० = 0.035316 घनफुट
द्रव्यमान	1 पौंड = 453.59 ग्रा०	1 ग्रा० = 0.03527 औंस
	1 औंस =28.35 ग्रा०	1 किग्रा० = 2.20462 पौंड
वल	1 डाइन = 1.01972 मिग्रा० 1 ग्रा० = 980.665 डाइन	
दाब	1 पौंड/वर्गइंच = 70.307 ग्रा०/सेमी०^2	1 ग्रा०/सेमी०^2 = 0.01422 पौंड वर्गइंच
	1 पौंड/वर्गइंच= 0.068046 वायु०	1 वायु० =14.696 पौंड/वर्गइंच
	1 वायु० =1033.2 ग्रा०/सेमी०^2 = 760 मिमी० Hg	
ऊर्जा कार्य ऊष्मा	1 फुटपौंड = 1.35582 जूल (परम)	1 जूल = 0.73756 फुटपौंड

1 कैलारी = 4.1840 जूल (परम)
1 जूल = 10^7 वर्ग =0.23901 कैलारी
1 किलोकैलारी = 1,000 कैलारी

परिशिष्ट २

कतिपय भौतिक एवं रासायनिक स्थिरांकों के सम्भाव्य मान (रसायनज्ञों का मापक्रम)

ऐवोगैड्रो संख्या

$N = (0.602283 \pm 0.00011) \times 10^{24}$

इलेक्ट्रानीय आवेश

$e = (1.602033 \pm 0.00034) \times 10^{-19}$ परम कूलॉम

$= (4.80251 \pm 0.0010) \times 10^{-10}$ परम इलेक्ट्रोस्थैतिक इकाई

इलेक्ट्रान का द्रव्यमान

$m = (9.10660 \pm 0.0032) \times 10^{-28}$ ग्रा०

लिटर

1 लिटर $= 1000.028 \pm 0.002$ सेमी०^3

परम मापक्रम में हिमविन्दु

0° सें० $= 273.16 \pm 0.01^\circ K$

मानक ग्रामाणुक गैस आयतन

$(RT)_{0^\circ}$ से० $= 22.4140 \pm 0.0006$ ली० वायु० मोल$^{-1}$

गैस स्थिरांक

$R = 0.08205447 \pm 0.0000037$ ली० वायु० अंश$^{-1}$ मोल$^{-1}$

फैरैडे

$F = 96501.2 \pm 10$ अन्तर्राष्ट्रीय कूलॉम

$= 96487.7 \pm 10$ परम कूलॉम

भौतिक : रासायनिक परमाणु भारों का अनुपात

$r = 1.000272 \pm 0.000005$

प्रकाश वेग

$c = (2{\cdot}9976 \pm 0.00004) \times 10^{-10}$ सेमी० सेक०$^{-1}$

प्लांक स्थिरांक

$h = (6.6242 \pm 0.0024) \times 10^{-27}$.अर्ग सेक०

एक परम वोल्ट इलेक्ट्रान की ऊर्जा, अर्गों में

$=(1.602033 \pm 0.00034) \times 10^{-12}$ अर्ग

प्रति अणु की एक परम वोल्ट इलेक्ट्रान की ऊर्जा, कैलारी/मोल में

$=23052.85 \pm 3.2$ कैला० मोल$^{-1}$

परिशिष्ट ३

विभिन्न तापों पर जल का वाष्प दाब

ताप (° से०)	वाष्प दाब (मिमी० पारद)	ताप (° से०)	वाष्प दाब (मिमी० पारद)
–10 (ice)	1.0	31	33.7
–5 "	3.0	32	35.7
0	4.6	33	37.7
5	6.5	34	39.9
10	9.2	35	42.2
15	12.8	36	44.6
16	13.6	37	47.1
17	14.5	38	49.7
18	15.5	39	52.4
19	16.5	40	55.3
20	17.5	45	71.9
21	18.6	50	92.5
22	19.8	60	149.4
23	21.1	70	233.7
24	22.4	80	355.1
25	23.8	90	525.8
26	25.2	100	760.0
27	26.7	110	1,074.6
28	28.3	150	3,570.5
29	30.0	200	11,659.2
30	31.8	300	64,432.8

पारिभाषिक शब्दकोष

अंधस्थान	Dark space
अंशाकन	Calileration
अक्रिस्टलीय	Amorphous
अग्निसह, दुर्गलनीय	Refractory
अजल	Anhydrous
अर्जित करना, प्राप्त करना, लाभ करना	Gain (V.)
अतितप्त	Superheated
अतिरिक्त, अपर	Additional
अतिशीतलन	Supercooling
अर्द्ध पारगम्य झिल्ली	Semi-permeable membrane
अध्यारोप	Superposition
अधिमान्य	Preferential
अधिस्फोट	Detonation
अध्रुवीय	Non-polar
अनायनिक	Non-ionic
अनाम्लिक	Non acidic
अन्तर्निहित ऊष्मा	Heat Content
अन्तराणुक	Intermolecular
अन्तराकोशिकी	Intercellular
अन्तरापरमाणुक	Interatomic
अन्तःपरिवर्तन	Interconversion
अन्तर्वर्ती	Intermediate
अन्तर्वस्तु	Content
अन्तरिक्ष किरण	Cosmic rays
अन्तराधात्विक	Intermetallic
अनुक्रम, क्रम	Sequence
अनुक्रमानुपाती	Directly proportional
अनुक्रिया करना	Respond
अनुकल्पित प्राप्ति	Theoretical yield
अनुनाद	Reasonance

अनुमापन — Titration
अनुज्ञापक, ट्रेसर — Tracer
अनुभाग — Section
अनुमापनांक — Titer
अनुस्थापन करना — Orient
अपकेन्द्रित्र-सेंट्रीफ्यूज — Centrifuge
अपघर्षक — Abrasive
अपचयन — Reduction
अपचायक — Reducing agent
अपचित — Reduced
अपद्रव्य, अशुद्धि — Impurity
अपमार्जक — Detergent
अपवर्जन नियम — Exclusion principle
अपसरण — Effusion
अपसामान्य — Abnormal
अपोहन — Dialysis
अभिकल्पना. — Design
अभिकर्मक — Reagent
अभिकारक — Reactant
अभिक्रिया वेग — Rate of reaction
अभिक्रिया पात्र — Reaction vessel
अभिक्रिया ऊष्मा — Heat of reaction
अभिलक्षण — Criterion
अभिलक्षणिक — Characteristic
अभिवाह — Flux
अम्लता — Acidity
अम्लीय लवण — Acid salt
अयस्क — Ore
अयुग्मित — Unpaired
अवनमन — Lowering
अवपंक — Sludge
अवरक्त — Infrared
असातत्य — Discontinuity
अस्तित्व — Existence
असंकरित — Uncomplexd

आ

आक्रमण	Attack
आक्सीकरणीय	Oxidisable
आक्सीकृत	Oxidized
आक्सीकरण करना, उपचयन करना	Oxidize
आक्सीकृत	Oxidative
आक्सीकारक	Oxidising agent
आक्सी-अपचयन	Oxido reduction
आगलन	Smelting
आटोमोबाइल	Automobile
आणविक आयन	Molecular ions
आणविक गति	Molecular motion
आदर्श गैस	Ideal gas, Perfet gas
आर्द्र सेल	Wet cell
आधार द्रव्य	Matrix
आनुभविक	Empirical
आपाती	Incident
आर्बिटल	Orbital
आभासी	Apparent
आयनन की मात्रा	Degree of ionisation
आयन-विहीनीकरण	Deionisation
आयननकारी विलायक	Ionising solvent
आयाम	Amplitude
आर्मेचर	Armature
आलम्बित	Suspended
आवर्त	Period
आवर्तिता	Periodicity
आवर्ती	Periodic
आवर्तन, आवृति	Recurrence
आसंजन	Adhesion

इ

इकाई	Unit
इलेक्ट्रानीकरण	Electronisation
इलेक्ट्रान परिधि	Electron orbit

इलेक्ट्रान प्रग्रहण	Electron capture
इलेक्ट्रान युग्म	Electron pair
इलेक्ट्रान विन्दु संकेत	Electron dot symbol
इलेक्ट्रान संयोग	Addition of electron
इलेक्ट्रान सिद्धान्त	Electronic theory

उ

उग्रता	Violence
उच्छलन	Rebound (n)
उत्तम गैसें	Noble gases
उत्तरोत्तर	Succesive
उत्तेजित होना	Irritate
उत्तेजना	Agitation
उत्तोलन शक्ति	Lifting power
उत्पादक गैस, प्रोड्यूसर गैस	Producer's gas
उत्पादन ऊष्मा	Heat of formation
उत्क्रम, व्युत्क्रम	Inverse
उत्क्रमणीय अभिक्रिया	Reversible reaction
उत्कीर्णन	Etch
उत्सर्जन	Emission
उत्सर्जित पदार्थ	Waste prdouct
उदासीनता	Neutrality
उदासीन क्षेत्र	Neutral region
उन्नयन	Elevation
उपकरण	Apparatus
उपकोश	Subshell
उपधातु	Metalloid
उपापचयन	Metabolism
उभयनिष्ठ कोर	Common edge
उभयप्रतिरोधन	Buffering
उभय प्रतिरोधी विलयन, बफर विलयन	Buffer solution
उपलिपि	Subscript
उपसंयोजकता यौगिक	Coordinate Compound
उपसंयोजकता संख्या	Coordinate number

ऊ

ऊर्जालाभ	Gain of energy
ऊर्जास्तर	Energy level
ऊर्जाहानि, ऊर्जाक्षति	Loss of energy
ऊतिक्षय, परिगलन	Necrosis
ऊर्ध्वाधर निर्देशांक	Vertical coordinate
ऊर्णन	Flocculation
ऊष्मा गतिकी	Thermodynamics
ऊष्माधारिता	Heat capacity
ऊष्मा शोषी	Endothermic
ऊष्मा क्षेपी	Exothermic
ऊष्माहृत	Thermolabile
ऊष्मीय प्रक्षोभ, उत्तेजन।	Thermal agitaton
ऊष्मीय मान	Calorific value

ए

एककेन्द्रीय	Concentric
एकजलीय, मोनोहाइड्रेट	Monohydrate
एकनताक्ष	Monoclinic
एक प्रोटीय	Monoprotic
एक्लैड प्लेट	Aclad plate
एकाकी परमाणु	Single atom
एकाकी बन्ध	Single bond
एकधा आवेशित	Single charged
एकान्तरण	Alternate

ऐ

ऐक्वारेजिया	Aqua regia
ऐनट्रापी	Entropy
ऐनोड	Ancde
ऐम्बर, कहरुबा	Amber
ऐरोमैटिक	Aromatic
ऐल्यूमिनो ऊष्मीय प्रक्रम	Aluminothermic Process

औ

औतिकी	Histology
औसतमुक्त पथ (माध्य मुक्त पथ)	Mean free path

ऋ

ऋणआयन	Anion

क

कंक्रीट	Concrete
कच्चा, अपरिष्कृत	Crude
कणिका सिद्धान्त	Corpuscular theory
कणित्र	Atomizer
कम्पनजन्य	Vibrational
कहरुबा	Amber
कांचधमाता	Glass blower
काँचिका	Glaze
काजल, कार्बन स्याह	Carbon black
कायचिकित्सक	Physician
काल माध्य वितरण	Time average distribution
काष्ठज ऐल्कोहल	Wood alcohol
किण्वीकारक, खमीर	Leavening agent
किरणित	Irradiated
किरणन	Irradiation
कृत्रिम लाजवर्द	Ultramarine
कुट्टित	Forged
कुण्डलिनी	Helix
कूर्चीरोध	Bushy stunt
कूलम	Coulomb
कैथोड	Cathode
कैलारी	Calorie
कैलारीमिति	Calorimetry
कोर	Edge
कोलायड	Colloid
कोशिका भित्ति	Cell wall
कोश	Shell
क्रिस्टल	Crystal
क्रिस्टलाभ	Crystalloid
क्रिस्टलन	Crystallization
क्रिस्टलनीय	Crystallizable

क्रोड	Core
क्रोम पाचित	Chrome tanned

ख

खगोलिकी, खगोलविज्ञान	Astronomy
खोज	Discovery
खोज, अन्वेषण, अनुसंधान	Investigation
खनिजशास्त्री	Mineralogist

ग

गतित्वरित	Speed up
गर्तिका (दृष्टिकेन्द्र की)	Fovea
गलन क्रांतिक	Eutectic
गालक, अभिवाह, फ्लक्स	Flux
गुटका	Handbook
गुणज	Multiple
गुणनखण्ड, गुणांक	Factor
गुणांक	Coefficient
गुम्फमय (ऊर्ण्य)	Flocculent
गुरुत्व सेल	Gravity cell
गैंग	Gaunge
गैस द्रोणिका	Pneumatic trough
ग्राम अणु, मोल	Mole
ग्रामाणव, मोलल	Molal
ग्राम आणवता, मोलरता	Molarity
ग्रामाणु भार	Molar weight

घ

घटक	Component
घन	Cube
घात	Knock
घातक मात्रा	Lethal dose
घातवर्ध्य	Malleable
घातवर्ध्यता	Mallcability

च

चक्रण, स्पिन	Spin
चतुष्फलकीय	Tetrahedral

चर्मपत्र	Parchment paper
चालक	Conductor
चालन	Conduction
चालकता	Conductance
चालन शक्ति	Driving force
चासनी, सिरप	Syrup
चुम्बकित करना	Magnetise

छ

छड़	Billet

ज

जठर रस	Gastric juice
जनित्र	Generator
जलयोजन, जलांशन	Hydration
जिलेटिन	Gelatin
जिलेटनीय	Gelatinous
जीव रसायन	Biochemistry
जीवाणु स्तंभक क्रिया	Bacteriostatic action
ज्वाला	Flame

ट

टक्कर	Collision
टकरा कर लौटना	Rebound (v)
टाँका	Solder
ट्राँस, विषमपक्षीयं	Trans-

ठ

ठीक	Correct

ड

डायटमी मृदा	Diatomaceous earth

ढ

ढलवां लोह	Cast iron

त

तत्वांतरण	Transmutation
तथ्य	Fact
तदनुसार	Accordingly

तनाव सामर्थ्य	Tensile strength
तनु अम्ल, क्षीण अम्ल	Weak acid
तन्यता	Ductility
तलछटीकरण प्रक्रम	Settling process
तात्विक	Elementary
तापदीप्त	Incandescent
तापस्थापित	Thermosetting
तापस्थापी	Thermostat
तिथि निर्धारण	Dating
तुल्यता	Equivalence
त्वरक	Accelerator
तृणपीत	Straw yellow

द

दक्षिणावर्ती	Righthanded
दाता	Donor
दाने, कण	Grains
दिक्, त्रिविम	Space
दिकस्थिति, अभिविन्यास	Orientation
दीर्घवृत्तजीय	Ellipsoidal
दीर्घा	Corridor
दीर्घाक्ष	Prolate
दुर्गलनीय	Refractory
दुग्धस्रवण	Lactation
दूषक	Contaminent
द्युति	Lustre
द्रवस्थितिक	Hydrostatic
द्रव्य	Matter
द्विअंगी	Binary
द्विअपवर्तन	Birefrigence
द्विध्रुव आघूर्ण	Dipole moment
द्विपरमाणुक	Diatomic
द्विपरमाणुक गैस	Diatomic gas
द्विरूपी	Dimorphous

दृढ़ता — Rigidity
द्रव्यमान — Mass
द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी — Mass Spectrograph
द्रव्यमान संरक्षण — Conservation of mass

ध

धक्का — Stroke
धनायन — Cation
धातुकर्म — Metallurgy
धात्विक — Metallic
धारक — Container
धारिता — Capacitance
धारित्र (मौ०) — Condenser
ध्रुवण तल — Plane of polarisation

न

नमूना — Sample
नामतंत्र — Nomenclature
नार्मलता — Normality
नार्मल लवण — Normal salt
निकासनली — Delivery tube
निगमन — Deduction
नियम — Law, rule
नियमितता — Regularity
निरपेक्ष, परम — Absolute
निरापद लैम्प — Safety lamp
निर्जल धुलाई — Dry cleaning
निर्जलीकरण — Dehydration
निर्जलीकारक — Deydrating agent
निर्दिष्ट — Directed
निर्बीजीकरण — Sterilization
निम्निष्ट — Minima
निर्वातित — Evacuated
निष्कलंकी इस्पात — Stainless Steel
निष्कर्षण — Extraction (of metal)

निष्कर्षित	Leached
निष्कासन, क्षेपण	Evolution
निष्क्रिय	Passive
नील, स्याम	Cyan
नील-लोहित	Purple
नोदक	Propellant

प

पड़ोसी, प्रतिवेशी	Neighbours
पदार्थ	Substance
पन्नी	Foil
पपडी	Scale
परमाणु सिद्धान्त	Atomic Theory
परमाणुक आयन	Atomic ions
परा-यूरेनियम	Transuranium
परावर्तकता	Reflectivity
परावर्तन	Reflection
परावर्तन भट्टी	Reverberatory furnace
परासरण दाब	Osmotic Pressure
परिकलन	Calculation
परिक्रमा	Revolution
परिक्रमा करना	Revolve
परिपूर्ण कोश	Complete shell
परिमाण	Magnitude
परिरक्षक	Shield
परिणामित्र, ट्रांसफार्मर	Transformer
परिवर्तन भाजक	Conversion divisor
परिर्वातित्र, बेसीमर	Convertor, Bessemer
परिशुद्ध	Precise
परिशोषण	Sorption
परिष्करण	Refining
पर्यावरण	Environment
परिक्षेपण	Dispersion
परिक्षेपित	Dispersed

पहचान	Detection
पाक सोडा, खाने का सोडा	Baking soda
पात्र, धारक, ग्राहक	Container
पारगमन	Transmission
पारगम्य	Permeable
पारदर्शक	Transparent
पारद f श्रण, अमलगम	Amalgam
पोलिहाइड्रिक ऐलकोहल	Polyhydric alcohol
पिघला हुआ द्रव	Melt (n)
पिटा लोह	Wrought iron
पिंड	Body
पिस्टन	Piston
पूर्ण ऊष्मा, ऐन्थल्पी	Enthalpy
प्लाज़मा (प्लाविका)	Plasma
पृष्ठ	Surface
पृष्ठ स्तर	Surface layer
प्रकाश किरणपुंज	Beam of light
प्रक्रिया, प्रक्रम	Mechanism
प्रतिकर्षण	Repulsion
प्रतिकर्षी	Repellent
प्रतिकृत्य अणु	Reacting molecules
प्रतिजैविक	Antibiotic
प्रतितोलन	Counter balance
प्रतिदीप्त पट	Fluorescent Screen
प्रतिस्थापन	Substitution
प्रतिस्थापन	Replacement
प्रतिस्थाप्य	Replaceable
प्रत्याघात	Anti-knock
प्रत्याघाती	Anti-knocking agent
प्रत्यास्थ	Elastic
प्रथा, चलन	Usage
प्रदान करना	Assign
प्रदीपक गैस	Illuminating gas
प्रधूमद, धूमकर	Fumigant

प्रभाग, प्रभाज	Fraction
प्रभाजन	Fractionation
प्रभाजनिक	Fractional
प्रभावी व्यास	Effective diameter
प्रभेद	Strain
प्रयोगात्मक, प्रायोगिक	Experimental
प्रयोज्यता	Applicability
प्रशीतक	Refrigerator
प्रसंकर	Hybrid
प्रसंकर संरचना	Hybrid Structure
प्रसरण	Variance
प्रस्वेद्य	Deliquescent
प्रस्वेदन	Deliquiscence
प्रहार करना	Strike
प्राकृत ताम्र	Native copper
प्रागुक्त	Predicted
प्रागुक्ति	Prediction
प्राथमिक	Elementary
प्राप्ति स्थान	Occurence
प्रायिकता	Chance, probability
प्रावस्था नियम	Phase Rule
प्राविधिक	Technical
प्लवन	Floatation

फ

फफोलेदार ताम्र	Blister Copper
फलक	Face
फिसलना	Slide

ब

बन्धुता	Affinity
बमभारी	Bombardment
बर्मा, ड्रिल	Drill
बरी का चूना	Quick lime
बहु-आकृतिक	Polymorphous

बायलर	Boiler
बिटूमिनी	Bituminous
बिलेट, छड़	Billet
बुझा चूना	Slaked lime
बेकिंग चूर्ण	Baking powder
बेरूज़	Aquamarine
बैठना, पकना (सीमेंट का)	Setting of Cement

भ

भंजन	Cracking
भभका, रिटार्ट	Retort
भार सम्बन्ध	Weight relation
भारण	Weighting
भीम अणु	Giant molecule
भेदन	Penetration
भौतिक पदार्थ, पदार्थ	Material

म

मन्द लाल	Dull red
मंदक	Moderator
मथी हुई, फेंटी मलाई	Whipped cream
मदिरा	Wine
मरकत	Emerald
माध्यमिक	Intermediate
मानक अवस्था	Standard Condition
मापक्रम	Scale
मार्जित जोड	Wiped joint
मास्क	Mask
मात्रात्मक	Quantitative
मितस्थायी	Meta-stable
मिश्र इस्पात	Alloy steel
मिश्र धातु	alloy
मिश्रणीय	Miscible
मीटरी पद्धति	Metric system
मल	Fundamental

मैट	Matte
मोल, ग्राम अणु	Mole
मदुकारक	Softening agent

य

यथार्थता	Accuracy
यवसुरा	Beer
यादृच्छिकता	Randomness
यादृच्छिक	Random
युगपत समीकरण	Simultaneous equation
यूरेनियम पुंज	Uranium pile
योगशील अभिक्रिया	Addition reaction

र

रंगबंधक	Mordant
रचक	Constituent
रक्ताल्पता	Anaemia
रद्दी लोह	Scrap iron
रसायनी चिकित्सा	Chemotherapy
रासायनिक संयोजन का द्वैत सिद्धान्त	Dualistic theory of chemica. combination
रिएक्टर	Reactor
रेखा छिद्र, स्लिट	Slit
रेखीय, सरल	Linear
रेचक गैस, निस्सृत गैस	Exhaust gas
रेतन	Filing
रैखिक अणु	Linear molecule
रोगाणुनाशक	Disinfactant
रोगाणुरोधक	Antiseptic
रोचक	Interesting
रोधनी	Stop cock

ल

लघुगणक (लघु०)	Logarithm
लघुतम	Minimum
लघ्वक्ष, चपटा	Oblate

लत, आसक्ति, व्यसन	Addiction
लवण जल	Brine
लाभ, उपलब्धि	Gain (n)
लाल उष्णता	Red heat
लिगैंड	Ligand
लिगैंडता	Ligancy
लोम, समूर	Fur

व

वंगवाधा	Tin pest
वयन	Texture
वर्णनात्मक रसायन	Descriptive Chemistry
वलन	Fold
वस्तु	Body
वामवर्ती	Left handed
वाष्पन	Evaporation
वि-इलेक्ट्रानीकरण	De-electronation
विकर्ण	Diagonal
विकिरक	Radiator
विकृत	Denatured
विकृतीकरण	Denaturation
विकृतीकारक	Denaturating Agent
विखण्डन	Fission
विचलन	Deviation
विचलित करना	Shift
विचार, धारणा	Concept
विचुम्बकन	Demagnetisation
विदर	Cleavage
विदार	Rupture
विद्युत उदासीन	Electrically neutral
विद्युत् दर्शी	Electroscope
विद्युतमापी	Electrometric
विद्युत वाहक बल	Electromotive force
विद्युत कण संचलन	Electrophoresis
विद्युत अपघटनी क्रिया	Electrolytic process

विद्युतरोधन	Insulation
विद्युत रोधक	Insulator
विद्युत अपघट्य	Electrolyte
विद्युत अपघटनी	Electrolytic
विद्युन्मय, विद्युतित	Electrified
विन्दुपाती कीप	Dropping funnel
विन्दुचिन्हित	Dotted
विन्यास, आकृति	Configuration
विन्यास समअवयवी	Stereo-isomerism
विपर्यय, उत्क्रमण	Reversal
विभव, पश्च	Potential, Back
विभाजन	Partition
विभेदन क्षमता	Resolving power
विमितियाँ	Dimensions
वियोजन	Dissociation
विलगाव, निरसन	Elimination
विलग करना	Remove
विलयनीकरण	Solution
विविक्त	Discrete
विशिष्टता, अभिलक्षण	Characteristic
विषमचुम्बकीय	Diamagnetic
विषाणु, वाइरस	Virus
विसंवाही पदार्थ	Insulating material
विसर्जन नली	Discharge tube
विसरण	Diffusion
विक्षेप	Deflection
वैकल्पिक	Alternative
वैद्युततः	Electrically
वैद्युत युग्म	Thermo Couple
व्यक्त करना	Develop
व्यक्तकारी	Developer
व्यक्तीकरण	Developement
व्यतिकरण	Interference
व्यतिरिक्त	Prosthetic

व्यवस्था	Arrangement
व्यवस्थित करना	Arrange
व्याख्या	Interpretation, explanation
व्यापक, सामान्य	General
व्यास	Diameter
व्युत्क्रमानुपाती	Inversely proportional

श

शब्द, पद	Term
शरीर क्रियात्मक	Physiological
शरीर विज्ञान	Physiology
शुद्ध, ठीक	Correct
शुण्डिका, ट्वीयर	Tuyeres
शून्यीकृत, निर्वातित	Evacuated
शुष्क सेल	Dry cell
शुष्कक	Drying agent
श्रेणी	Series

स

संकर, अणु	Complex molecule
संकर आयन	Complexion
संकलन	Summation
संकुलन	Packing
संकुलन अंक	Packing Fraction
संक्रमण	Transition
संक्रमणकालीन	Transitional
संक्रमण तत्व	Transition element
संग्राहक	Receiver
संघटन	Constitution
संघनित्र (रसा०)	Condenser
संघात	Impact
संचायक सेल	Storage cell
संपीडन	Compression
संयोग	Combination
संयोजकता सिद्धान्त	Theory of valency
संयोजन	Combination

संयोजन आयतन	Combination volume
संयोजन नियम	Combination principle
संयंत्र	Plant
संरचना	Structure
संरचना सूत्र	Structural formula
संवेग	Momentum
संस्पंदन	Resonance
संस्पंदन करना	Resonate
संक्षारण	Corrosion
सक्रियता	Activity
सक्रिय स्थल	Active spot
सक्रियण	Activation
सगोत्री	Congeners
सजातीय	Homologous
सजातीय श्रेणी	Homologous series
सज्जीकरण	Sizing
सधूम, धूमायमान	Fuming
सन्निकट	Approximate
सन्निकटीकरण	Approximation
सनुपाततः	Proportionally
सर्वनिष्ट-आयन	Common ion
समकालिक, एक साथ	Simultaneous
समग्रामाणव, सममोलल	Equimolal
समचुम्बकीय	Paramagnetic
समंजित करना,	Adjust
सम्पर्क विधि	Contact process
सम्पूर्ण अभिक्रिया	Over-all reaction
समाकृतिकता	Isomorphism
समानुपातिकता	Proportionality
समावेशित इलेक्ट्रान	Added electron
समाधार	Base
समाधारीयता	Basicity
समुच्चय करना, मिलाना	Aggregate (n)
समुच्चय	Aggregate (n)
समूह	Group

सम्प्रयोग, प्रयोग, व्यवहार	Application
सरंध्र	Porous
सरेस	Glue
सहचरित	Shared
सहजता	Ease
स्कंदन	Coagulation
स्कंदक	Coagulent
स्तर, तल	Level
स्थूल	Rough
स्नेहक	Lubricant
स्लाइड रूल	Slide rule
सातत्य, निरंतरता	Continuity
सार्थक अंक	Significant figure
साधारण	Moderate
साधारण विलेय	Moderately soluble
सान्द्र अम्ल, प्रबल अम्ल	Strong acid
सामान्य कोर	common edge
सामान्य	Usual
सिद्धान्त	Principle
सिद्धान्त,	Theory
सिरका	Vinegar
सिस, समपक्ष	Cis-
सीस कक्ष विधि	Lead chamber process
सीपिया छायाघन	Sepia tone
सुंड	Nozzle
सुग्राहीकृत	Sensitized
सुस्पष्ट	Sharp
सूक्ष्मदर्शी	Microscope
सूक्ष्मजीव, जीवाणु	Micro--organism
सूत्रक (फार्मल)	Formal
सूत्रता (फार्मेलिटी)	Formality (F)
सूत्रभार	Formula weight
स्थायी गैस	Permanent gas
स्थायीकारी	Stabilizer
स्थानान्तरण	Translational

स्थापक	Fixer
स्थान ग्रहण करना	Occupy
स्थानान्तरण	Migration
स्फटिक, क्वार्ट्ज	Quartz
स्थितिज ऊर्जा	Potential Energy
स्थिर वैद्युत	Electro static
स्पेक्ट्रम	Spectrum
स्वतः आक्सीकरण	Autooxidation
स्वतःचालित	Automatic
स्वीकारी, ग्राही	Acceptor
स्वेच्छाचारिता	Arbitrariness

ह

हाइड्रेट	Hydrate
हिमांक अवनमन	Depression of freezing point
हिमायन रोधी, प्रतिहिमकारी	Anti-freeze
हिमीकरण, हिमीभवन, जमना	Freeze

क्ष

क्षणदीप (कौंधबत्ती)	Flash light
क्षेपण	Evolution
क्षैतिज पंक्ति	Horizontal rows

त्र

त्रिज्या	Radius
त्रियंगी	Ternary
त्रिविम, दिक्	Space
त्रिविषमअक्षीय	Ortho-rhombic
त्रिविम विन्यास	Space configuration
त्रिविम जालक	Space lattice

अँगरेजी शब्दों के हिन्दी पर्याय

Abnormal	अपसामान्य
Abrasive	अपघर्षक
Absolute	निरपेक्ष, परम
Accelerator	त्वरक
Accordingly	तदनुसार
Accuracy	यथार्थता
Acceptor	स्वीकारी, ग्राही
Acidity	अम्लता
Acid salt	अम्लीय लवण
Aclad plate	एक्लैड प्लेट
Active spot	सक्रिय स्थल
Activity	सक्रियता
Activation	सक्रियण
Added electron	समावेशित इलेक्ट्रान
Addition reaction	योगशील अभिक्रिया
Addiction	लत, आसक्ति, व्यसन
Additional	अतिरिक्त, अपर
Affinity	बन्धुता
Adjust	समंजित करना
Addition of electron	इलेक्ट्रान संयोग
Adhesion	आसंजन
Aggregate (v)	समुच्चय करना, मिलाना
Aggregate (n)	समुच्चय
Agitation	विलोडन, प्रक्षोभ
Allotropy	अपररूपता
Alloy steel	मिश्र इस्पात
Alloy	मिश्रधातु
Alternate	एकान्तरण
Alternative	वैकल्पिक
Aluminothermic process	ऐल्यूमिनोऊष्मीय प्रक्रम
Amalgam	पारदमिश्रण, अमलगम

Amalgamation	अमलगमन, पारदीकरण
Amber	ऐम्बर, कहरुवा
Amorphous	अक्रिस्टलीय
Amphoteric	उभयधर्मी
Amptitude	आयाम
Anaemia.	रक्ताल्पता
Anion	ऋणआयन
Anode	ऐनोड
Antibiotic	प्रतिजैविक
Antifreeze	हिमायन रोधी, प्रतिहिमकारी
Antiknock	प्रत्याघात
Anti knocking agent	प्रत्याघाती
Antiseptic	प्रतिरोधी
Apparatus	उपकरण
Apparent	आभासी
Application	अनुप्रयोग
Applicability	प्रयोज्यता
Approximate	सन्निकट, लगभग
Approximation	सन्निकटन
Aquamarine	बेरूज़
Aqua regia	ऐक्वारेजिया
Arbitrariness	स्वेच्छाचारिता
Armature	आर्मेचर
Aromatic	ऐरोमैटिक
Arrangement	व्यवस्था, विन्यास
Arrange	व्यवस्थित करना
Assign	प्रदान करना
Astronomy	खगोलिकी, खगोल विज्ञान
Atomic ions	परमाणवीय आयन
Atomizer	कणित्र
Atomic theory	परमाणु सिद्धांत
Attack	आक्रमण
Automobile	आटोमोबाइल
Automatic	स्वचालित
Autooxidation	स्वतः अक्सीभवन, स्वतः उपचयन

B

Back (Potential)	विलोम, पश्च (विभव)
Bacteriostatic action	जीवाणु स्तंभक क्रिया
Baking powder	बेकिंग पाउडर, खाने का सोडा
Baking soda	सोडा, खाने का सोडा, बेकिंग सोडा
Base	समाधार
Basicity	समाधारिता
Beam of light	दण्ड, किरणपुंज
Beer	यवसुरा
Billet	बिलेट, छड़
Binary	द्विअंगी
Biochemistry	जीव रसायन
Birefrigence	द्वि-अपवर्तन
Bituminous	बिटूमिनी
Blast furnace	धमन भट्टी
Body	वस्तु, पिंड
Body centered arrangement	पिंड संकेन्द्रित व्यवस्था
Boiler	बॉयलर, बाष्पित्र
Bombardment	बमबारी
Bond	बन्ध
Brine	लवण-जल
Buffer	उभय प्रतिरोधी विलयन, बफर विलयन
Buffered solution	उभय प्रतिरोधित
Buffering	उभय प्रतिरोधन
Bushy stunt	कूर्चो रोध
Balanced Equation	समतुलित समीकरण

C

Capture	प्रग्रहण
Calculation	परिकलन
Calibration	अंशांकन
Calorie	कैलारी
Calorific value	उष्मीय मान
Capacitance	धारिता

Carbon black	काजल, कार्बन स्याह
Cast iron	ढला, लोहा
Cataphoresis	धन विद्युत संचारण
Cathode	कैथोड
Cation	धनायन
Cavity	कोटर
Cell wall	कोशिका भित्ति
Centrifuge	अपकेन्द्रित्र, अपकेन्द्रण यंत्र
Chance	प्रायिकता
Chain reaction	श्रृंखला अभिक्रिया
Characteristic (adj)	अभिलक्षणिक
Characteristic (n)	अभिलक्षण
Chrome tanned	क्रोम चर्म
Chelate	कीलेट
Chemotheraphy	रसायनी चिकित्सा
Cis-	सिस, समपक्ष
Cleavage	विदर
Coagulation	स्कंदन
Coagulant	स्कंदक
Combination	संयोग, संयोजन
Combination principle	संयोजन नियम
Combination volume	संयोजन आयतन
Common edge	सामान्य कोर, उभयनिष्ट कोर
Common ion Effect	सर्वनिष्ठ आयन प्रभाव
Complete shell	परिपूर्ण कोश
Component	घटक
Compression	संपीडन
Coefficient	गुणांक
Collision	टक्कर
Colloid	कोलायड
Concentric	संकेन्द्र
Concept	विचार, धारणा
Concrete	कंक्रीट
Condenser	संघनित (रसा०)

Condenser	संघारित्र (भौ०)
Conductance	चालकत्व
Conduction	चालन
Conductor	चालक
Configuration	विन्यास, आकृति
Congeners	सगोत्री
Complex molecule	संकर अणु
Complexion	संकर आयन
Corrosion	संक्षारण
Connection	गठबंधन
Constituent	रचक
Conservation of mass	द्रव्यमान संरक्षण
Constitution	संघटन
Contact Process	सम्पर्क विधि
Container	धारक
Converter Bessemer	परिवर्तित्र बेसीमर
Container	पात्र, धारक, ग्राहक
Contaminant	दूषक
Content	अन्तर्वस्तु
Continuity	सातत्य, निरन्तरता
Conversion divisor	परिवर्तन भाजक
Coordinate compound	उपसंयोजकता यौगिक
Coordination number	उपसंयोजकता संख्या
Corpuscular theory	कणिका सिद्धान्त
Correct	ठीक, संशुद्ध
Correction	संशोधन
Core	क्रोड
Corridor	दीर्घा
Crystal	क्रिस्टल
Crystallization	क्रिस्टलन
Crystallizable	क्रिस्टलनीय
Cosmic rays	अन्तरिक्ष किरण
Coulomb	कूलम
Counter	गणित्र

Counter balance	प्रतितोलन
Covalency	सहसंयोजकता
Cracking	भंजन
Crude	कच्चा, अपरिष्कृत
Criterion	संलक्षण
Critical	क्रांतिक
Crystalloid	क्रिस्टलाभ
Crosslinked molecule	मध्य संकरसंधि
Cube	घन
Cyan	नील, स्याम
Coupler	युग्मक

D

Dark space	अंधस्थान
Dating	तिथि निर्धारण
Daughter nucleus	सहोदर नाभिक
Diagonal	विकर्ण
Dialysis	अपोहन
Diameter	व्यास
Diamagnetic	प्रतिचुम्बकीय
Diatomaceous earth	डायटमी मृदा
Dimorphous	द्विरूपी
Dipolemoment	द्विध्रुवआघर्ण
Diatomic	द्विपरमाणुक
Diatomic gas	द्विपरमाणु गैस
Dielectric	परावैद्युत, डाइइलेक्ट्रिक
Diffusion	विसरण
Dimensions	विमितयाँ
Directed	निर्दिष्ट
Directly proportional	अनुक्रमानुपाती
Discharge tube	विसर्जन नलिका
Discontinuity	असातत्य
Discovery	खोज
Discrete	विविक्त
Disinfectant	रोगाणुनाशक

Disintegration	विघटन
Dispersed	परिक्षेपित
Dispersion	परिक्षेपण, विक्षेपण
Dissociation	वियोजन
Decomposer	विच्छेदक
Deduction	निगमन
Deelectronation	विइलेक्ट्रानीकरण
Deficiency symptoms	अभाव-लक्षण
Deflection	विक्षेप
Degree of ionisation	आयनन की मात्रा
Dehydrating agent	निर्जलीकारक
Dehydration	निर्जलीकरण
Deionisation	आयनविहीनीकरण
Deliquescent	प्रस्वेद्य
Deliquiscence	प्रस्वेदन
Delivery tube	निकास नली
Demagnetisation	विचुम्बकन
Denaturation	विकृतीकरण
Denaturating agent	विकृतीकारक
Denatured	विकृत
Depression of freezing point	हिमांक अवनमन
Descriptive chemistry	वर्णनात्मक रसायन
Design	अभिकल्पना, डिज़ाइन
Detection	पहचान
Detergent	अपमार्जक
Detonation	विस्फोट प्रेरण
Develop	व्यक्त करना
Developement	व्यक्तीकरण
Developer	व्यक्तकारी
Deviation	विचलन
Diaphragm	मध्यच्छद
Donor	दाता
Dotted	बिन्दुकित
Drill	बर्मा, ड्रिल
Driving force	चालन शक्ति

Dropping funnel	विन्दुपाती कीप
Dry cell	शुष्क सेल
Dry cleaning	निर्जल धुलाई
Drying agent	शुष्कक
Dualistic theory of Chemical combination	रासायनिक संयोजन का द्वैत सिद्धान्त
Ductility	तन्यता
Dull red	मन्द लाल

E

Ease	सहजता
Edge	कोर
Elastic	प्रत्यास्थ
Electrically	वैद्युतत:
Electrically neutral	विद्युत् उदासीन
Electrified	आविष्ट
Electrolyte	विद्युत अपघट्य
Electrolytic	विद्युत अपघटनी
Electrolytic process	विद्युअपघटनी क्रिया
Electrometric	विद्युतिक
Electromotive force	विद्युत् वाहक बल
Electroscope	विद्युत् दर्शी
Electrostatic	स्थिर वैद्युत
Electron capture	इलेक्ट्रान परिग्रहण
Electron dot symbol	इलेक्ट्रान विन्दु संकेत
Electron orbit	इलेक्ट्रान कक्षा
Electron pair	इलेक्ट्रान युग्म
Electronic theory	इलेक्ट्रानवाद
Electronation	इलेक्ट्रानीकरण
Electrophoresis	वैद्युत कण संचलन
Elementary	प्राथमिक, प्रारम्भिक, तात्विक
Elevation	उन्नयन
Elimination	विलोपन
Ellipsoidal	दीर्घवृत्तजीय
Effective diameter	प्रभावी व्यास

Effusion	निस्सरण
Efflorescent	प्रस्फुटन
Emerald	मरकत
Emission	उत्सर्जन
Empirical	आनुभाविक, मूलानुपाती
Endothermic	ऊष्मा शोषी
Energy level	ऊर्जा स्तर
Enthalpy	पूर्ण ऊष्मा, एन्थेल्पी
Entropy	एन्ट्रॉपी
Environment	पर्यावरण
Equimolal	सम ग्रामाणव
Equivalence	तुल्यता
Equivalent weight	समतुल्य भार
Exclusion principle	अपवर्जन नियम
Exhaust gas	रेचक गैस, निस्सृत गैस
Existence	अस्तित्व
Exothermic	ऊष्माक्षेपी, ऊष्मा उन्मोची
Experimental	प्रयोगात्मक, प्रायोगिक
Expansion	प्रसरण
Extraction (of metal)	निष्कर्षण
Expression	व्यञ्जक
Etch	उत्कीर्णन
Eutectic	गलन क्रांतिक
Evacuated	शून्यीकृत, निर्वातित
Evaporation	वाष्पन
Evolution	निष्कासन, क्षेपण

F

Face	फलक
Fact	तथ्य
Factor	गुणन खण्ड, गुणक
Factor (Food)	कारक (भोज्य)
Filing	रेतन
Fireclay	अग्निसह मिट्टी
Fission	विखण्डन, फिशन

Fixation of nitrogen	नाइट्रोजन स्थिरीकरण अथवा यौगिकीकरण
Fixer	स्थापक
Flame	ज्वाला
Flash light	क्षणदीप (कौंधबत्ती)
Floatation	प्लवन
Flocculation	ऊर्णन
Flocculent	ऊर्णी
Fluorescent screen	प्रतिदीप्त पट
Flux	गालक, फ्लक्स, अभिवाह
Foil	पन्नी
Fold	वलन
Formal	सूत्रक (फार्मल)
Formality (F)	सूत्रता (फार्मेलिटी)
Formula weight	सूत्रभाग
Fovea	गर्तिका (दृष्टिकेन्द्र की)
Fraction	प्रभाज
Fractional	प्रभाजी
Fractionation	प्रभाजन
Freeze	हिमीभूत करना, जमाना, जमना
Fumigant	धूमद
Fuming	सधूम, धूमायमान
Fundamental	मूल
Fur	लोम, समूर
Fused	संगलित

G

Gain (n)	लाभ, उपलब्धि
Gain (v)	अर्जित करना, प्राप्त करना, लाभ करना
Gain of energy	ऊर्जालाभ
Gastric juice	जठर रस
Gaunge	गैंग, विधातु
Gelatin	जिलेटिन
Gelatinous	जिलेटिनी
General	व्यापक, सामान्य
Generator	जनित्र
Giant molecule	भीमाणु, विशाल अणु

Glass blower	काँच धमाता,
Glazes	काँचिका
Glue	सरेस
Grains	दाने, कण
Gravity cell	गुरुत्व सेल
Group	समूह

H

Handbook	गुटका
Heat Capacity	ऊष्माधारिता
Heat content	अन्तर्निहित ऊष्मा
Heat of combustion	दहन ऊष्मा
Heat of formation	संभवन ऊष्मा
Heat of reaction	अभिक्रिया ऊष्मा
Helix	कुण्डलिनी
Histology	औतिकी
Halflife	अर्ध जीवन.
Homologous	सजातीय
Homologous series	सजातीय श्रेणी
Horizontal rows	क्षैतिज पंक्ति
Hybrid	प्रसंकर
Hybrid structure	संकर संरचना
Hydrate	हाइड्रेट
Hydration	जलयोजन
Hydraulic	द्रव चालिता
Hydrostatic	द्रव स्थितिक

I

Ideal gas, Perfect gas	आदर्श गैस
Illuminating gas	प्रदीपक गैस
Impact	संघट्ट
Impurity	अपद्रव्य, अशुद्धि
Incandescent	तापदीप्त
Incident	आपतित
Indicator	सूचक
Infra-red	अवरक्त

Inert gas	अक्रिय गैस
Insulating material	विसंवाही पदार्थ
Insulation	पृथक्करण, विद्युतरोधन
Insulator	विद्युतरोधी, विसंवाही (ऊष्मा)
Interatomic	अन्तरा परमाणुक
Intercellular	अन्तराकोशिकी
Inter conversion	अन्तः परिवर्तन
Interesting	रोचक
Interference	व्यतिकरण
Intermediate	माध्यमिक
Intermetallic	अन्तर्धातुक
Intermolecular	अन्तराणुक
Interpretation, explanation	व्याख्या
Inverse	उत्क्रम, प्रतिलोम
Inversely proportional	व्युत्क्रमानुपाती
Investigation	अन्वेषण
Ionisation	आयनन
Ionising solvent	विलायक आयनकारी
Ionise	आयनित
Irradiated	किरणित
Irradiation	किरणन
Irritate	उत्तेजित होना
Isomer	सम अवयवी
Isomerism	सम अवयवता
Isomorphism	समाकृतिकता
Isotope	समस्थानिक

K

Knock	घात
Kinetic energy	बलगतिक ऊर्जा

L

Lactation	दुग्ध स्रवण
Law, rule	नियम
Leached	निष्कर्षित
Lead Chamber process	सीस कक्ष विधि
Leavening agent	किण्वीकारक, खमीर

Left handed	वामावर्ती
Lethal dose	घातक मात्रा
Level	स्तर, तल
Lifting power	उत्थापन क्षमता
Ligand	लिगैंड
Ligancy	लिगैंडता
Linear	रेखीय, सरल
Linear molecule	रैखिक अणु
Linkage	बन्धता, बन्ध
Logarithm	लघुगणक (लघु०)
Loss of energy	ऊर्जा की हानि, ऊर्जा की क्षति
Lowering	अवनमन
Lubricant	स्नेहक
Lustre	द्युति, चमक

M

Magnetise	चुम्बकित करना
Magnitude	परिमाण
Malleable	घातवर्ध्य
Malleability	घातवर्ध्यता
Mask	मास्क
Mass	संहति, द्रव्यमान
Mass spectrograph	द्रव्यमान स्पेक्ट्रमलेखी
Material	द्रव्य, सामग्री
Matrix	आधार द्रव्य
Matte	मैट
Matter	द्रव्य
Mean free path	औसत मुक्त पथ, माध्य मुक्त पथ
Mechanism	प्रक्रिया, प्रक्रम
Melt (n)	पिघला हुआ, द्रव
Metabolsim	उपापचयन
Metallic	धात्विक, धातुक
Metalloid	उपधातु
Metallurgy	धातुकर्म
Meta-stable	मितस्थायी

Metric system पद्धति
Micro-organism जीवाणु
Microscope सूक्ष्मदर्शी
Migration अभिगमन
Minima निम्निष्ठ
Minimum न्यूनतम, निम्नतम
Miscible मिश्रणीय
Moderate साधारण
Moderately soluble साधारण विलेय
Moderator मंदक
Molal ग्राम आणव, मोलल
Molality ग्राम-आणवता, मोललता
Molar weight ग्रामाणुभार
Molar ग्राम अणुक, मोलीय
Molarity ग्राम अणुकता, मोलरता
Mole, Mol ग्राम अणु, मोल
Molecular ions आणविक, आयन
Molecular motion आणविक, गति
Momentum संवेग
Monoclinic एकनताक्ष
Monohydrate एक-जलीय, मोनोहाइड्रेट
Monoprotic एक-प्रोटीय
Mordant रंगबंधक
Multiple गुणज

N

Native copper प्राकृत ताम्र
Necrosis ऊतिक्षय परिगलन
Neighbours पड़ोसी, प्रतिवेशी
Neutral region उदासीन क्षेत्र
Neutrality उदासीनता
Noble gases उत्तम गैसें
Nomenclature नामतंत्र
Non acidic अनाम्लिक
Non ionic अन आयनिक
Non polar अध्रुवीय

Normal salt	नार्मल लवण
Normality	नार्मलता
Nozzle	सुंड-चंचु

O

Oblate	ऊध्वक्ष, चपटा
Occupy	स्थान ग्रहण करना
Odd element	विषम तत्व
Occurrence	प्राप्ति स्थान
Orbit	कक्षा
Orbital	कक्षक, कक्षीय
Odd molecule	विषम अणु
Orient	अनुस्थापन करना
Orientation	दिक्स्थिति, अभिविन्यास
Orthorhombic	समचतुर्भुजी गंधक
Osillating Circuit	दोलायमान परिपथ
Osmotic pressure	परासरण दाब
Overall reaction	सम्पूर्ण अभिक्रिया
Oxidative	आक्सीकृत
Oxidation	आक्सीकरण, उपचयन
Oxidisable	आक्सीकरणीय, उपचयनीय
Opaque	पारांध
Ore	अयस्क
Order of reaction	अभिक्रिया की कोटि
Oxidising agent	ऑक्सीकरण, उपचायक
Oxidize	ऑक्सीकारक करना, उपचयन करना
Oxidized	ऑक्सीकृत, उपचित
Oxido-reduction	ऑक्सी-अपचयन, उप–अपचयन

P

Packing	संकुलन
Packing fraction	संकुलन अंक
Paramagnetic	समचुम्बकीय
Parchment paper	चर्मपत्र
Passive	निष्क्रिय
Partition	विभाजन, वितरण

Penetration	वेधन
Perfect gas	आदर्श गैस
Period	आवर्त
Periodic	आवर्ती
Periodicity	आवर्तिता
Permanent gas	चिरस्थायी गैस
Permeable	पारगम्य
Purple	नीललोहित, जामुनी, फालसी
Phase rule	प्रावस्था नियम
Phase diagram	प्रावस्था आरेख
Physician	काय-चिकित्सक
Physiological	शरीर क्रियात्मक
Physiology	शरीर विज्ञान
Piston	पिस्टन
plane of polarisation	ध्रुवण तल
Planar	समतलीय
Plant	संयंत्र
Plasma	प्लाज़्मा (प्लाविका)
Pneumatic trough	गैस द्रोणिका
Polyatomic	बहु-परमाणुक
Polyhydric alcohol	पोलिहाइड्रिक ऐलकोहल
Polymorphous	बहु-आकृतिक
Porous	सरंध्र
Potential Energy	स्थितिज ऊर्जा
Precise	परिशुद्ध
Predicted	प्रागुक्त
Preferential	वरणात्मक
Principle	नियम
Producers' gas	प्रोड्यूसर गैस, वायुकोयला गैस
Prolate	दीर्घाक्ष
Propellant	नोदक
Proportionally	समानुपातता
Proportionality	समानुपातिकता
Prosthetic group	व्यतिरिक्त समूह

Q

Quantitative	मात्रात्मक
Quantum mechanics	क्वांटम यांत्रिकी
Quartz	स्फटिक, क्वार्ट्ज
Quick lime	बरी का चूना

R

Radius	त्रिज्या
Radiator	विकिरक
Random	यादृच्छिक
Randomness	यादृच्छिकता
Rare earths	दुर्लभ मृदा
Rate of reaction	अभिक्रिया वेग
Reactant	अभिकारक
Reacting molecules	प्रतिकृत्य अणु
Reaction vessel	अभिक्रिया पात्र
Reactor	रिऐक्टर
Reagent	अभिकर्मक
Rebound (n)	प्रतिक्षेप
Rebound (v)	प्रतिक्षिप्त होना
Receiver	अभिग्राही, अभिग्राहित्र
Reciprocal	उत्क्रम
Recurrence	पुनरावृति
Rectifying power	एकदिशकारी क्षमता
Red heat	लाल उष्णता
Reduced	अपचित
Reducing agent	अपचायक
Reduction	अपचयन
Refining	परिष्करण
Reflectivity	परावर्तकता
Reflection	परावर्तन
Refractory	अग्निसह, दुर्गलनीय
Refrigerator	प्रशीतित्र
Regularity	नियमितता
Remove	विलग करना

Repellent	अभिकर्षी
Replaceable	प्रतिस्थापनीय
Replacement	प्रतिस्थापन
Repulsion	प्रतिकर्षण
Resistance wire	अभिरोधक तार
Rupture	विदार
Retort	भभका, रिटार्ट
Resolving power	विभेदन क्षमता
Resonance	संस्पंदन
Resonate	संस्पंदन करना
Resonance	अनुनाद (भौ०)
Respond	अनुक्रिया करना
Reversal	विपर्यय, उत्क्रमण
Reversible reaction	उत्क्रमणीय अभिक्रिया
Reverbearatory furnace	परावर्तनी भट्टी
Revolution	परिक्रमण
Revolve	परिक्रमा करना
Right-handed	दक्षिणावर्ती
Rigidity	दृढ़ता
Roasting	जारण, भर्जन
Rough	स्थूल

S

Safety lamp	निरापद लैम्प
Sample	नमूना
Scale	पपडी
Scale	मापक्रम
Scrap iron	रद्दी लोहा
Scrubbing tower	मार्जक स्तम्भ
Section	अनुभाग
Sedimentation	अधः सदन, तलछटन
Setting of cement	बैठना, पकना
Self diffusion	आत्म विसरण
Semipermeable membrance	अर्द्ध पारगम्य झिल्ली
Sensitized	सूक्ष्मग्राहीकृत
Sepia tone	सीपिया छायाघन

Series	श्रेणी
Settling process	तलछटीकरण प्रक्रम
Sequence	अनुक्रम, क्रम
Shared	सहचरित, सहभागी होना
Sharing	साझा, साझेदारी
Sharp	सुस्पष्ट
Shell	परिकक्षा, कोश
Shield	परिरक्षक
Shift	विस्थापन
Significant figure	सार्थक अंक
Simultaneous	समकालिक, एक साथ
Simultaneous equation	युगपत समीकरण
Single atom	एकाकी परमाणु
Single bond	एकाकी बन्ध
Singly charged	एकधा आवेशित
Sizing	सज्जीकरण
Slag	मल
Slaked lime	बुझा चूना
Slide	फिसलना
Slide rule	स्लाइड रूल
Sliding contact	सरकन सम्पर्क
Slit	रेखाछिद्र (स्लिट)
Smelting	आगलन
Softening agent	मृदुकारक
Solder	टाँका
Solution	विलयनीकरण
Sorption	परिशोषण
Sludge	अवपंक
Space	त्रिविम अवकाश
Space configuration	त्रिविम विन्यास
Space lattice	त्रिविम जालक
Speed	चाल
Speed up	गतित्वरित
Spontaneous Combustion	स्वतोदहन
Spin	चक्रण, स्पिन

Spontaneous	तत्क्षण
Stabilizer	स्थायीकारी
Stainless steel	निष्कलंकी इस्पात
Standard	मानक
Spontaneous radioactivity	स्वतो रेडियोऐक्टिवता
Spectrum	स्पेक्ट्रम
Standard condition	मानक अवस्था
Stereo-isomerism	त्रिविम समावयवता
Sterilization	जीवाणुनाशन
Stop cock	रोधनी
Storage cell	संचायक सेल
Strain	प्रभेद
Straw yellow	तृणपीत
Strike	प्रहार करना, आघात करना
Stroke	धक्का
Strong acid	सान्द्र अम्ल, प्रबल अम्ल
Structure	संरचना
Structural formula	संरचना सूत्र
Subscript	उपलिपि
Subshell	उपकोष
Substance	पदार्थ
Substitution	प्रतिस्थापन
Successive	उत्तरोत्तर
Summation	संकलन
Supercooling	अतिशीतलन
Superheated	अतितप्त
Superposition	अध्यारोप
Surface	पृष्ठ
Surface layer	पृष्ठ स्तर
Suspended	आलम्बित
Syrup	चासनी, सिरप

T

Technical	प्राविधिक
Tensile strength	सामर्थ्य तनन
Tempering	मृदुकरण
Term	शब्द, पद

Ternary	त्र्यंगी, त्रिअंगी
Tetrahedral	चतुष्फलकीय
Texture	वयन
Theoretical yield	अनुगणित प्राप्ति
Theory	सिद्धान्त, वाद
Theory of valency	संयोजकता सिद्धान्त
Thermal agitation	ऊष्मीय प्रक्षोभ, उत्तेजना
Thermal Conductivity	तापज चालकता
Thermocouple	ताप वैद्युत युग्म
Thermodynamics	ऊष्मागतिकी
Thermolabile	ऊष्माहृत
Thermosetting	तापस्थापित
Thermostat	तापस्थापी
Titer	अनुमापनांक
Time, average distribution	कालमाध्य वितरण
Tin pest	वंग वाधा
Titration	अनुमापन
Tracer	अनुज्ञापक, ट्रेसर
Trans--	ट्रांस, विषम
Transformer	परिणामित्र, ट्रांसफार्मर
Transition	संक्रमण
Transitional	संक्रमणकालीन
Transition element	संक्रमण तत्व
Translational	स्थानान्तरण
Transmission	पारगमन
Transmutation	तत्वांतरण
Transparent	पारदर्शक
Trans-uranium	परायूरैनियम
Triad	त्रिक
Tuyeres	शुंडिका, ट्वीयर

U

Ultramarine	कृत्रिम लाजवर्द
Uncomplexed	अजटिलीकृत
Unimolecular	एक अणुक
Unit	इकाई, मात्रक

Unpaired	अयुग्मित
Uranium pile	यूरेनियमपुंज
Usage	प्रथान, चलन
Usual	सामान्य

V

Variance	प्रसरण
Vertical cordinate	ऊर्ध्वाधर निर्देशांक
Violence	प्रचण्डता
Virus	वाइरस, विषाणु

W

Waste product	उत्सर्जित पदार्थ
Weak acid	तनु अम्ल, क्षीण अम्ल
Weight relation	भार सम्बन्ध
Weighting	भारण
Weld	संधान
Wet cell	आर्द्र सेल
Whipped cream	मथी हुई, फेंटी मलाई
Wine	मदिरा
Wiped joint	मार्जित जोड
Wood alcohol	काष्ठज ऐलकोहल
Work	कार्य
Wrought iron	पिटा लोह

———

शब्दानुक्रमणिका